This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received October 1883
Accessions No. 23237 Shelf No.
CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. V. JAHRGANG.

NEBST SYSTEMATISCHER INHALTS-UEBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1874.

-9-
C7
64
CHEMISTRY
LIBRARY

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Neue Methode zur Messung anziehender und abstossender Kräfte (Zöllner) 1. Neuer mechanischer Satz in Bezug auf stationäre Bewegungen (Claudius) 1. Zur Geschichte des Horizontalpendels (Zöllner, Safarik) 2. Stroboskopische Bestimmung der Tonhöhe (Mach) 2. Die auf der Sonne vorkommenden Elemente (Lockyer) 33. Die Naturwissensch. in ihrer Bedeutung für d. sittliche Erziehung des Menschen (Virchow) 45. Schwingungen der rechtwinkeligen insbes. d. quadratischen Luftplatten (Kundt) 65. Best. der Schwingungsdauer materieller Pendel (Bender) 65. Einfluss der Anziehung auf die Temperatur der Weltkörper (Hansemann) 65. Erklärung der Sonnenflecke und Protuberanzen (Zöllner) 81. Aenderung der Tonhöhe durch Ortsveränderung der Schallquelle (Schünzel) 81. Bessel'sche Pendelversuche (Lübeck) 81. Aenderungen der Elasticität und der Länge eines vom galvanischen Strom durchflossenen Drathes (Streintz) 81. Messung physischer Empfindungen (Plateau) 81. Barom. Minimum am 22. Nov. 1873 (Dove) 97. Physische Constitution der Sonne (Vicaire) 113. Abhängigkeit der Elasticität des Kautschuks von der Temperatur (Exner) 113. Meteorologische Notizen (Budde) 114. Schrilltöne (Krass u. Landois) 114. Reibungsconstante d. Luft als Function d. Temperatur (Puluj) 178. Leitung des Schalles in Gasen (Dvořak) 179. Aequivalent lebendiger Kräfte (Weber) 209. Best. des wahrscheinlichen Fehlers eines Beobachtungsmittels durch d. Summe d. einfachen Abweichungen (Fechner) 209. Reflexion der Sonnenwärme (Dufour) 225. Wissenschaftl. Unters. der Ost- und Nordsee (Karsten) 242. Physikal. und kosmische Erscheinungen in Nordafrika und Westasien (Ehrenberg) 242. Physische Beschaffenheit des Mercur (Zöllner) 242. Virial (Clausius) 242. Biegungselasticität (Buff) 242. Ausbreitungserscheinungen einiger Lösungen von Anilinfarben (Obermayer) 257. Meteorol. Unterschiede der Nord- und Südhälfte der Erde (Dove) 258. Fortpflanzung des Schalles durch die Atmosphäre (Tyndall) 258. Elastische Schwingungen (Braun) 258. Elastische Nachwirkung (Meyer) 258. Vibrationen von Wasserflächen (Barthélemy) 258. Elastische Schwingungen (Braun) 289. Manometrische Flammen (Kohn) 305. Entwickelungsgeschichte der Vegetation d. Erde (v. Ettinghausen) 305. Dämpfung d. Torsionsschwingungen (Streintz) 305. Bewegung und Wirkung der Gletscher (Pfaff) 305. Scheinbare Adhäsion (Stefan) 369. Kundt'sche Staubfiguren (Dvořak) 401. Geschichte d. Arbeitsbegriffes (Mach) 401. Mechanisches Princip (Müller) 513. Aggregatzustand der Sonnenflecke (Zöllner) 529. Erdmagnetische Messungen (Braun) 546. Nachfolger des Dampfes (Beins) 577. Elasticität von Kalkspathstäbchen (Baumgarten) 721. Thalbildung durch Gletscher (Müller) 721. Absolute Schwingungszahl eines Tones (Poske) 721. Rollsteinrücken (Müller) 737. Intensität d. Schwingungen bei Bewegung der Schwingungsquelle und des Beobachters (Eötvös) 737. Leitung des Schalles in Gasen (Dvořak) 753. Gesetz der multiplen Drehungen (Mulder) 753. Segner'sches Kreiselrad (Buff) 753. Staubfiguren (Dvořak) 769.

Gase.

Spec. Wärme der Gase (Flawitzky) 210. Ausdehnungscoefficienten einiger Gase (Jolly) 241. Condensation von Gasen (Favre) 259. Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Ges. (Budde) 273. Diffusion von Gasen (Dufour) 289. Diffusion zwischen feuchter u. trockener Luft (Dufour) 305. Zusammendrückbarkeit der Luft (Mendelejew und Kirpitschew) 337. Dichtigkeits- u. Elasticitätsveränderungen d. Gase (Siljeström) 370. Widerstand der Luft gegen Planscheiben (Hagen) 497. Diffusion zwischen trockener u. feuchter Luft (Reusch) 529. Modification d. herrschenden Gastheorie (Puschl) 545. Verdampfung von u. Condensation auf Oberflächen (Reynolds) 593. Diffusion von Gasen durch die Wandung d. Seifenblasen (Müller) 753. Dichtigkeitsveränderungen verdünnter Gase (Mendelejew) 769. Allgemeine Formel f. Gase (Mendelejew) 785. Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen (Exner) 801.

Flüssigkeiten.

Dichtigkeitsmaximum d. Wassers (Mondesir) 1. Maximum d. Dichtigk. d. Wassers (Exner) 17.

Tropfen an festen Körpern (Lasswitz) 65. Transpiration v. Salzlösungen (Hübener) 65. Hydraulische Untersuchungen (Meyer) 209. Aufsteigende Bewegung v. Flüssigkeiten (Decharme) 273. Dichtigkeitsmaximum d. Wass. (Hofmann) 353. Dichtigkeitsmaximum des Wassers (Exner) 401. Normaltemperaturen bei Spindelungen (Gawalovski) 593. Ausflussgeschwindigkeit von Wasser aus Röhren (Baumgartner) 769.

Wärme.

Erhaltung einer constant. Temp. u. Mässigung der Temperatur bewohnter Räume (Morin) 1. Reflexion der Sonnenwärme auf d. Oberfläche des Genfer See's (Dufour) 17. Temperatur d. Sonne (Hirn) 17. Bedeutg. d. latenten Wärme zur Lösung chemischer Fragen (Preobrashensky) 49. Zurückführung der jährl. Temperaturcurve auf die ihr zu Grunde liegenden Bedingungen (Dove) 65. Mischungswärme u. specifische Wärme von Flüssigkeitsgemischen (Winkelmann) 113. Spec. Wärme d. Kohlenstoffes (Puschl) 177. Eiscalorimeter zur Best. der Intensität der Sonnenstrahlung (Röntgen u. Exner) 179. Leitungsfähigkeit des Gases für Elektricität u. Wärme (Beetz) 209. Spec. Wärme des Wassers (Bussche) 241. Relation zwischen Wärme und statischer Elektricität (Bickerton) 242. Körperwärme und Aetherdichte (Puschl) 273. Spec. Wärme der Luft (Kurz) 273. Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers (Herwig) 273. Latente Wärme (Avenarius) 305. Kältemischungen (Berthelot) 347. Umkehrung des Leidenfrost'schen Versuches (Hofmann) 353. Best. von Isothermenflächen in Krystallen (Röntgen) 385. Nullpunkt der Wärme (Koppe) 401. Ausdehnung verschiedener Körper (Mallet) 577. Mechanisches Wärmeäquivalent auf Molecularkräfte, Moleculargrösse und Moleculardistanz (Weinberg) 609. Best. hoher Temperaturen (Dewar) 641. Definition d. Temperaturgr. (Bauer) 753. Kälteerzeug. durch Verdampfung (Decharme) 769. Verbrennungspkt. (Mitscherlich) 802.
Dichtigkeitsmaximum d. Wassers (Mondesir) 1. Ausdehnungscoefficienten einiger Gase (Jolly) 241. Ausdehnung der festen Körper mit der Temperatur (Handl) 801.
Spec. Wärme der gesättigten Dämpfe (Müller) 225. Best. d. Dampfdichte (Croullebois) 241. Dämpfe (Moutier) 273. Verdampfung v. Flüssigkeiten (Gernez) 497.
Kälteerzeugung durch Verdunstung v. Schwefelkohlenstoff (Decharme) 1.

Elektricität.

Relationen zwischen den elektromotorischen Kräften und den Affinitäten (Becquerel) 17. Elektricitätsmenge eines Elementes (Branly) 17. Anzahl d. Aethermoleküle in elektrischen Leitern (Herwig) 81. Natur der Elektricität (Herwig) 113. Einw. glühender Körper auf den Durchgang der Elektricität (Douliot) 113. Leitungsfähigkeit des Glases für Elektricität und Wärme (Beetz) 209. Einfluss der Eiweisskörper auf die elektrocapillaren Erscheinungen (Onimus) 211. Elektr. Glimmlicht (Feddersen) 242. Elektricitätsleitung der Gase (Hittorf) 242. Elektrisch. Influenz eines Nichtleiters auf sich selbst (Riess) 242. Gleiten d. elektrischen Funken (Antolik) 258. Einw. des elektrischen Stromes auf Gase (v. Wille) 292. Der elektrische Strom im Aetherstrom (Edlund) 305. Dielectricitätsconstante von Isolatoren (Boltzmann) 370. Influenzmaschine (Veltmann) 385. Medium bei der elektrischen Influenz (Brongersma) 529. Nebenstrom (Knochenhauer) 609. Elektrische Probleme (Pickering) 609. Elektrische Entladung in dem Nordlichte (Lemström) 609. Dunkle elektrische Entladungen (Boillot) 641. Elektrische Schwingungen (Schiller) 737. Elektr. Rückstand (Wüllner) 753.
Elektrostatische Fernwirkung dielektrischer Körper (Boltzmann) 113. Entladungen einer Leydener Batterie (v. Oettingen) 225. Relation zwischen Wärme und statischer Electricität (Bickerton) 242. Elektrostatische Induction (Bichat) 449.
Galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten (Helmholtz) 88. Rolle der Superoxyde in den Volta'schen Ketten (Beetz) 113. Volta'sche Ströme (Blaserna) 209. Widerstand galvanischer Ketten (Siemens) 242. Elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten (Paalzow) 258. Galvanische Polarisation (Müller) 289. Elektromotorische Kraft der Säulen (Crova) 305. Leitungsfähigkeit des Quecksilberdampfes (Herwig) 370. Galvanisches Leitungsvermögen der Schwefels. und Salze. (Grotrian) 370. Galvan. Polarisation (Müller) 370. Galvanische Polarisation durch Chlor (Macaluso) 385. Elektromotorische Kraft des Palladiums (Villari) 401. Elektrolyse der Carbonate und Dicarbonate (Favre u. Roche) 449. Galvan. Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze (Braun) 563. Elektrodynamischer Versuch (Zöllner) 754.
Magnetisirung des Stahles (Jamin) 33. Aperiodische Bewegung gedämpfter Magnete (Bois-Reymond) 97. Theorie der magnetischen Kräfte (Stefan) 179. Vertheilung d. Magnetismus im Eisen (Jamin) 209. Orte gleicher normaler Intensität im Magnetfelde eines galvanischen Kreisstromes (v. Feilitzch) 209. Wirkung magnetisirender Spiralen (v. Waltenhofen) 226. Stabmagnetismus (Holz) 258. Magnetisirungsfunctionen verschiedener Eisenkörper (Stoletow) 305. Wärmeerzeugung durch Magnetismus (Casin) 337. Magnetismus (Gaugain) 449. Best. der Pole an Magneten (Petruschewski) 513. Chemischer Magnetismus (Prazmowski) 529. Erdmagnetische Messungen (Braun) 721. Darst. v. Magneten auf elektrolytischem Wege (Beetz) 737. Eisen- u. Stahlstäbe im galvanischen Strome (Herwig) 754.
Beziehungen zwischen den thermo-elektrischen Eigenschaften und der Form der Krystalle (Friedel) 209. Thermoelektr. Eigenschaften

des Topases, des Schwerspathes und des Aragonits (Hankel) 258. Thermoelektr. Eigenschaften der Mineralvarietäten (Schrauf und Dana) 344. Thermoelektricität (Tait) 721.
Entladungen des Inductionsstromes (Wüllner) 209. Wärmewirkung der elektrischen Disjunctionsströme (Edlund) 225. Entwicklung, Verlauf und Dauer der Extraströme (Blaserna) 242. Theorie der dielektrischen Mittel (Riecke) 242.

Licht.

Ist der elektrische Strom ein Aetherstrom? (Roiti) 2. Optische Eigenschaften der Flamme brennender Körper (Hirn) 17. Messung der Vorzüge des binocularen Sehens (Valerius) 66. Lichtentwickelungen beim Schleifen harter Steinarten (Nöggerath) 66. Photometrische Untersuchungen (Bohn) 66. Wirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand des Selens (Sale) 66. Optische Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe (Ley) 97. Optische Beobachtung an Kupfervitriolkrystallen (Stolba) 129. Ursache des Leuchtens der Flamme (Stein) 156. Lichtsäule über einer Feuersbrunst (Galle) 209. Lichtschein und Schatten des Kopfes (Lommel) 209. Herstellung constanter Normalflammen (Wartha) 258. Emissionsvermögen schwarzer Körper (Lehnebach) 258. Optische Unters. isomorpher Substanzen (Topsoe u. Christiansen) 258. Dichroismus (Kundt) 258. Entleuchtung der Flammen (Stein) 370. Mitbewegung des Lichtes in bewegten Mitteln (Puschl) 401. Phosphorescenz des Phosphors, Schwefels u. Arsens (Joubert) 497. Diffusion des Lichtes (Soret) 497. Messung der Lichtgeschwindigkeit (Burgue) 529. Isomorphe Substanzen. (Topsoe u. Christiansen) 609.
Abnahme der Lichtstärke mit der Entfernung (Carstaedt) 113. Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien (Veltmann) 118.
Entstehung von farbigem Lichte durch elective Reflexion (Behrens) 66. Reflexion d. Wärme- und Lichtstrahlen (Knoblauch) 225. Vom übermangans. Kali reflectirtes Licht (Wiedemann) 385. Reflexion des Lichtes (Lundquist) 546. Intensität des vom Glase reflectirten Lichtes (Glan) 721.
Brennweite und conjugirte Punkte einer Linse (Müller) 242. Brechungsquotienten der Luft (v. Lang) 305. Doppelbrechung (Maxwell) 321. Brechungsexponent von Flüssigkeiten (Terquem und Trannin) 513. Refraction der Gase (Mascart) 753. Brechung d. zusammengedrückten Wassers (Mascart) 753.
Dispersion und Absorption des Lichtes (Kundt) 242. Spec. Gewicht d. sog. anomalen Dispersion (Ketteler) 209. Gesetz der Farbenmischung u. d. physiologischen Grundfarben (v. Bezold) 2.
Verschied. Metallspectren (de Boisbaudran) 2. Spectrum d. Licht. explod. Schiessbaumwolle (Lohse) 113. Veränderlichk. d. Spectra glüh. Gase (Schenk) 194. Chlorophyllspectr. (Chautard) 209. Chem. Wirk. des Sonnenspectrums (Vogel) 242. Fraunhofer'sche Lin. (Quincke) 242. Fluorescenz- u. Absorptionsspectra der Uransalze (Morton u. Bolton) 242. Spectrum des Nordlichtes (Angström) 243. Binoculare Farbenmischung (v. Bezold) 243. Graphische Darst. der Absorptionsspectren (Vierordt) 258. Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten und Gläser (Stein) 354. Photographie d. Diffractionsspectrums (Draper) 370. Chem. Wirkg. des Sonnenspectrums, die Absorption u. anomale Dispersion (Vogel) 561. Wirkung verschieden brechbarer Strahlen auf Jod- und Bromsilber; Einfluss farbiger Substanzen (Becquerel) 561. Die Absorptionsspectren von Kalium u. Natrium (Roscoe u. Schuster) 577. Spectren des Yttriums, Erbiums, Didyms und Lanthans (Thalen) 786.
Rotationsvermögen der unterschwefligs. Salze (Bichat) 2. Rotationsvermögen des Mannits (Vignon) 2. Polarisationserscheinungen durch Diffusion des Lichtes (Soret) 17. Molecular-Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze (Landolt) 49. Interferenz des Lichtes bei grossen Gangunterschieden (Müller) 66. Drehung der Polarisationsebene (Boltzmann) 209. Wirkung der Borax- u. Mannitlösungen auf polarisirtes Licht (Vignon) 225. Galvan. Polarisation (Koosen) 225. Wirkung d. Polarisation auf alternirende Ströme (Kohlrausch) 225. Elliptische Polarisat. d. Lichtes (Wiedemann) 258. Polarisation des Zodiakallichtes (Wright) 529. Polarisation durch Diffusion des Lichtes (Soret) 609. Drehungsvermögen der unterschwefelsauren Salze (Bichat) 738.
Stefan'sche Nebenringe am Newton'schen Farbenglase (Mach) 113. Interferenzerscheinungen von einaxigen Krystallplatten im polarisirten Lichte (van der Willigen) 243. Interferenzerscheingn. durch parallele Gitter (Crova) 289.
Einwirkung d. Lichtes auf freies Chlor (Budde) 2. Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers (Vogel) 49. Verhalten d. Chlorophylls im Magnesiumlichte (Cossa) 305. Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers (Schultz-Sellack) 305. Einfl. der Farbe des Lichtes auf die reducirende Wirkung dess. (Lea) 321. Beziehungen d. Lichtes zum Chlorophyll (Wiesner) 353. Licht auf Bromsilber (Lea) 417. Chemische Wirkung d. Sonnenlichtes (Phipson) 593. Zerlegung d. Chlorophylls dch. Lichtstrahl. (Wiesner) 737.
Darst. v. Sauerstoffg. (Löwe) 163. Fluorescenz (Hagenbach) 209. Doppelbrechung (Abria) 258. Siedepunktsyerschiedenheit metamerer Körper (Naumann) 258. Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf d. Siedepunkt (Naumann) 259. Isomorphismus, Moleculargewicht und physiol. Wirkung (Blake) 354.

Apparate.

Temperaturregulator (Morin) 1.
Luftpyrometer mit Luftcompressionsmanometer (Codazza) 2. Beschreib. u. Anwend. d. Horizontalpendels (Zöllner) 2. Neue Form d. Klinkerfues'schen Gasanzünders (Oldershausen) 2. Grenzen d. Leistungsfähigkeit d. Mikroskope (Helmholtz) 65. Variationsbarometer (Kohl-

rausch) 81. Quecksilberventil-Luftpumpe (Mitscherlich) 81.
Beobachtgn. am Kundt'schen Manometer (Dvorák) 81. Anwendg. secund. od. Polarisationsbatt. auf elektromot. Motoren (v. Jacobi) 113. Spectroskop à vision directe (Emsmann) 113. Leistungsfähigkeit der Mikroskope (Abbe) 161. Magnetelektrische Maschinen (Fontaine) 193. Giftheber (Weinhold) 194. Wellenapparat (Melde) 209. Auskochen von Barometerröhren (Wiedemann) 209. Akustisches Pyrometer (Chautard) 210. Poggendorff'sche Fallmaschine (Barentin) 210. Bunsen'sches Photometer (Rüdorff) 226. Neue Eismaschine (Ballo) 240. Spectroskop (Soret) 243. Differential-Galvanometer (Heaviside) 243. Universalbrenner (Muencke) 274. Quecksilberpumpe (Joule) 289. Instrument zu meteorologischen Messungen (Roscoe) 289. Baumeister's Gas-Selbstentzünder (Schiele) 304. Apparat zum Anzünden und Auslöschen der Gasflammen (Benett) 304. Volumregulator für Gasströme (Giroud) 305. Apparat zur Best. des specif. Gewichtes (Hannay) 306 Spectroskop mit fluorescirendem Ocular (Soret) 321. Dispersionsapparat (Mousson) 321. Neue Gaslampe (Stöckmann) 337. Spirituslampe zur Erzeugung von Weissglühhitze (Dornbusch) 337. Verbesserter Gasofen (Blackham) 352. Differentialmanometer (Achard) 354. Euthyoptisches Spectroskop (Kessler) 370. Kleiner Motor (Lippmann's) 385. Quecksilberluftpumpe (Mendelejew) 401. Verdunstungsmesser (Wild) 465. Thermostat (Laspeyres) 496. Vibroskop (Terquem) 497. Spectrosk. (Grubb) 561. Diffractionsgitter für Spectroskope (Young) 546. Barometer (Gimingham) 609. Olivin-Alkohol-Sauerstofflicht (Harnecker) 641. Kälte-Erzeugungsmaschine (Tellier) 689. Quecksilberluftpumpe (las Marismas) 689. Apparat zur Entzündung von Gasflammen (Lissajous) 721. Ocularspectroskop f. Sterne (Zöllner) 737. Apparat zur Demonstration d. Eigenschaften von Dämpfen (Bleekrode) 738.
Tangenten-Galvanometer u. Rheochord (Müller) 2. Elektromaschine zweiter Art (Poggendorff) 2. Elektromagnetische Motoren (Jacobi) 17. Chlorbleibatterien (Pierlot) 66. Spiel der Elektrophor-Maschinen und Doppelinfluenz (Riess) 97. Universalgalvanometer (Siemens) 194. Elektromaschine zweiter Art (Poggendorff) 226. Thermoelektrische Säule (Clamond) 321. Capillar-Galvanoskop (Siemens) 337. Braunsteinelement f. Haustelegraphenbetrieb (Keiser u. Schmidt) 386. Capillar-Galvanoskop (Siemens) 401. Elektromaschine (Poggendorff) 737. Apparat zum Filtriren bei höheren Temperaturen (Horvath) 81. Platinschutztiegel (Stolba) 114. Jagn'sche Filterpumpe (Foote) 129. Trockenschrank (Gawalovski) 194. Saccharometer (Laurent) 210. Zerspringen v. Glasröhren (Mendelejew) 258. Exsiccator (Gawalovski) 305. Apparat zur Herstellung constanter Gasströme (Norblad) 321. Sediment-Scheider (Gawalovski) 337. Natrium-Presse (Hofmann) 355. Luftbad (Habermann) 370. Apparat zur Erzeugung u. Verbrennung von Knallgas (Gawalovski) 386. Aussüssapparat (Gawalovski) 386. Verbrennungsöfen (Muencke) 386. Filtration mit Druck (Gawalovski) 401. Apparat zur Chlorerzeugung (Mermet) 497. Gaspipette (Salet) 513. Löthrohr (Dupré) 577. Filz-Filter (Frühling u. Schulz) 593. Eudiometer (Dupré) 609. Urometer und Azotometer (Dupré) 625. Apparate zur fractionirten Destillation (Bel u. Henninger) 625. Reinigung des Quecksilbers (Leeds) 721. Apparate für das Laboratorium (Foord) 721. Apparat zum Verdichten der Gase (Kern) 754.

II. Allgemeine Chemie.

Relationen zwischen den elektromotorischen Kräften und den Affinitäten (Becquerel) 17. Mitwirkung des Wassers bei den chemischen Reactionen (Becquerel) 17. Volumenconstitution einiger Gruppen von Mineralien (Schröder) 29. Natur der chem. Elemente (Berthelot) 33. Natur der Elemente (Groshans) 49. Beziehung zwischen Atomgewicht, specifischem Gewicht und Härte metallischer Elemente (Bottone) 114. Affinitätstafeln (Thomsen) 202. Natur der Elemente (Groshans) 210. Mitwirkung des Wassers bei der Bildung chemischer Verbindungen (Becquerel) 210. Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze (Thomsen) 217. Gewisse moleculare Veränderungen (Barrett) 241. Molecüle (Maxwell) 241. Cohäsion d. Niederschläge (Berthelot) 243. Volumconstitution einiger Oxyde (Schröder) 244. Kampf um's Dasein unter den Molecülen (Pfaundler) 248. Optische Untersuchungen isomorpher Substanzen (Topsoe u. Christiansen) 258. Symmetrische Isomerie u. über die vier Weinsäuren (Berthelot und Jungfleisch) 268. Vorgänge bei der Lösung (Berthelot) 289. Chem. Constitution der Salzlösungen (Hartley) 354. Krystallisirte Substanzen in capillaren Räumen (Becquerel) 354. Molecularvolumina isomorpher Salze (Pettersson) 354. Chem. Dynamik (Becquerel) 354. Explosivkörper (Sprengel) 386. Gleichzeitige Diffusion mehrerer Salze (Marignac) 386. Alte und neue chem. Formeln (Fischer) 386. Krystallinischer und amorpher Zustand (Duvernoy) 428. Hydrate in den wässerigen Lösungen der Säuren (Thomsen) 433. Explosive Körper (Abel) 434. Wechselzersetzung (Gustavson) 434 Gleichzeitige Diffusion mehrerer Salze (Marignac) 449. Chemische Reactionen innerhalb capillarer Räume (Becquerel) 529. Volumconstitution fester Körper (Schröder) 529. Katalytische Wirkungen (Hüfner) 563. Explosive Körper; Explosion d. Schiesspulvers (Nobel u. Abel) 563. Aequivalenz u Transformation der chemischen Kräfte (Favre) 563. Wasser u. Kohlens. in der Atmosphäre (Tommasi) 593. Diffusion einiger Körper (Marignac) 625.

Explosive Körper (Abel) 625. Volumenconstitution fester Körper (Schröder) 657. Erinnerungen an Glutz (Kolbe) 770. Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft (Stohmann) 770. Liebig's Beziehungen zur Thierchemie (Neubauer) 770. Chem. Rückblick auf 1873 (Kolbe) 770. Beziehungen zwischen dem Gewichte, dem Volumen u. dem spec. Gewichte der Elemente und denen der Verbindungen (Kowles) 770. Atomformeln der organischen Körper (Le Bel) 785. Unvollkommene Verbrennung von Gasen u. Gasgemischen (v. Meyer) 817.

Oxydations- u. Reductionsmittel (Thomsen) 17. Thermische Bildung der Oxyde d. Stickstoffes im gasförmigen Zustande a. ihren Elementen (Berthelot) 139. Reductions- u. Oxydationsmittel (Thomsen) 145. Einfluss der Temperatur auf die chem. Wärmetönung (Thomsen) 145. Beziehungen zwischen d. spec. Wärmen u. den Atomgewichten (Pissis) 210. Atomenwärme (Ledieu) 210. Wärmetönungen bei d. Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff (Berthelot) 210. Neutralisationswärme der Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums u. Erbiums (Thomsen) 244. Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung (Pfaundler) 244. Verbrennungswärme verschiedener Varietäten des rothen Phosphors (Troost u. Hautefeuille) 290. Thermische Untersuchungen über d. Cyanide (Berthelot) 315. Wärmetönung bei der Bildung der Cyanverbindungen aus d. Elementen (Berthelot) 320. Unters. über die Sulphide (Berthelot) 331. Thermische Vorgänge b. Zusammendrücken von Flüssigkeiten (Favre u. Laurent) 355. Bindungsverhältnisse der Basen und Säuren (Wiedemann) 386. Wärmetönung durch chem. Reactionen unter verschiedenen Aggregatzuständen (Berthelot) 462. Entwickelung v. Wärme durch Berührung von schwefelsaurem Natron mit Wasser (Coppet) 530. Wärmetönung bei der Bildung d. phosphorig. Säure, d. Orthophosphorsäure u. d. unterphosphorig. Säure (Thomsen) 589. Wärmetönung bei der Bildung d. Arsensäure u. der arsenigen Säure (Thomsen) 606.

Constitution der sauren Salze in Lösungen (Berthelot) 17. Theilung einer Base zwischen mehreren Säuren (Berthelot) 17. Dissociation der wasserhaltigen Salze (Wiedemann) 210. Regelmässigkeit bei der Diffusion v. Salzen (Sachsse) 237. Theorie d. Dissociation (Mohr) 354. Dissociation der krystallisirten Salze (Favre u. Valson) 776.

Vorlesungsversuch mit Kalium (Kämmerer) 274. Vorlesungsvers. üb. d. Verhalt. d. Schwefelkohlenstoffdämpfe geg. Ammoniakg. (Böttger) 321. Vorlesungsvers. über das Verhalten des Naphthalinroths z Zinkstaub (Hofmann) 357. Vorlesungsvers. über die Umwandlung von Phlorizin in Phloretin (Schiff) 469. Vorles.-Versuch zur Osmose (Heintz) 529. Vorles.-Versuch 596. Vorlesungsversuche über umgekehrte Flammen (Landolt) 641.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Bildung von Schwefelmetallen durch Sulphurite des Ammoniums und der Alkalien (Priwoznik) 50. Agglomeration fein vertheilter Metalle mittels Wasserstoff (Tribe) 508. Beziehungen zwischen der Löslichkeit und dem Krystallwasser der Salze (Scherbatschew) 384. Bildung u. Zerlegung von Schwefelmetallen (Heumann) 530.

Metalloide.

Sauerstoff.

Ozon (Lamont) 244. Ozon geg. Wasser (Schöne) 274. Ozon bei d. Oxydation ätherischer Oele (Kingzett) 566. Bildung des Ozons (Radulocoitsch) 754. Ozon gegen Wasser und Stickstoff (Carius) 770. Darstellung von Ozon (Giannetti u. Volta) 770. Ozonbeobachtungen (v. Lösecke) 786.

Gehalt der atmosphärischen Luft an Ammoniak (Truchot) 3. Neue Weingeistlampe (Mohr) 33. Gasbrenner (Pribram) 33. Apparat z. Nachfüllen filtrirender Flüssigkeiten (Bohlig) 33. Bürettengestell (Pribram) 33.

Schwefel.

Unterschweflige Säure (Spring) 17. Spec. Gew. d. wässerigen Schwefels. (Kolb) 66. Schwefelverbindungen des Selens (v. Gerichten) 226. Schwefelkryst. (Silvestri) 244. Säuregehalte der wässerigen Schwefelsäure von verschied. spec. Gewichte (Kolb) 274. Krystallinische Hydrate der Schwefelsäure (Berthelot) 284. Schwefelsäurehydrat (Pierre u. Puchot) 291. Doppelsalze d. schwefligen Säure (Berglund) 292. Ausdehnungscoefficient des geschmolzenen Schwefels (Pisati) 306. Doppelsalze d. schwefligen Säure (Berglund) 321. Constitution der unterschwefligen Säure (Buute) 370. Schwefeloxytetrachlorid (Michaelis und Mathias) 448. Oktaëdrische und prismatische Schwefelkrystalle (Gernez) 563. Wasserstoffsupersulphid (Ramsay) 594. Uebermangans. Kali auf Sulphide (Schlagdenhauffen) 609. Polythionsäuren (Spring) 657. Bleikammerkrystalle (Michaelis u. Schumann) 657. Bildg. von Schwefelkrystallen (de Boisbaudran) 690. Wasserstoffsulphid (Ramsay) 691. Schwefeldijodid (Mc. Ivor) 721.

Selen.

Reinigung des Chlorgases (Stolba) 116. Selens. Alaunarten (Petersson) 212. Schwefelverbindungen des Selens (v. Gerichten) 226. Salze der selenigen Säure (Nilson) 306. Löslichkeit

von Selen in Schwefelsäure (Hilger) 307. Krystallformen u. Modificationen des Selens (Rammelsberg) 401.

Tellur.

Reduction der Tellursäure durch Traubenzucker (Stolba) 115. Löslichkeit v. Tellur in Schwefelsäure (Hilger) 307. Ausbeute eines Tellurerzes (Schnitzler) 575.

Chlor.

Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor (Budde) 2. Chlorkalk (Richters u. Juncker) 98. Befreiung der Salzsäure von Arsen (Hager) 98. Chlorgasentwicklung (Rieckher) 168. Wesen des Chlorkalkes (Goepner) 275. Constitution des Chlorkalkes (Schorlemmer) 275. Chlornitrosyl gegen versch. Körper (Tilden) 370. Pulvern von chlors. Alkalien (Gawalovski) 387. Gegenseitiges Verdrängen der Haloide aus ihren Verbindungen (Potilizin) 402. Abnahme der Bleichkraft des Chlorkalkes (Pattinson) 408. Apparat zur Chlorerzeugung (Mermet) 497. Constitution des Bleichkalkes (Wolters) 760.

Jod.

Jodkohlenstoff (Gustavson) 259. Basicität und Constitution der Jodsäure (Thomsen) 274. Jodsaure Salze und Jodsäure (Reichardt) 593.

Brom.

Bromwasserstoff (Merz u. Weith) 212. Perbromate (Muir) 274. Bromjodide (Simpson) 511.

Fluor.

Fluoroxyborate (Basarow) 594. Fluorborsäure (Basarow) 657.

Stickstoff.

Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes in gasförmigem Zustande aus ihren Elementen (Berthelot) 139.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes (Berthelot) 82. Wirkung der schwefl. Säure auf das Stickoxyd und Anwendung d. Stickoxydes zur Regeneration des Manganhyperoxyds aus den Manganlaugen (Kuhlmann) 94. Reactionen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes (Berthelot) 210. Wasserfreie Salpetersäure (Berthelot) 244. Salpetrigs. Ammoniak (Berthelot) 245. Zersetzung der Salpeters. in der Wärme (Carius) 245. Bildung von salpetriger Säure u. Salpetersäure i. d. Natur (Carius) 770.

Gehalt der atmosphärischen Luft an Ammoniak (Truchot) 3. Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile (Mayer und Koch) 5. Absorption von Ammoniak durch Salzlösungen (Raoult) 274. Schwefelkohlenstoffdämpfe gegen Ammoniakgas (Böttger) 321. Mit Ammoniakgas gesättigtes Ammoniumnitrat (Divers) 448. Schwefligsaures Ammoniak (Scheitz) 705.

Phosphor.

Darstellung von Phosphorkrystallen (Herman) 3. Schwarzer Phosphor (Ritter) 116. Pyrophosphors. Salze (Pahl) 212. Verhalten des Phosphors zu Chlor u. Brom (Merz u. Weith) 212. Phosphorsuperchlorid (Cronander) 212. Phosphorchloride geg. Phosphorsn. (Geuther) 245. Verbrennungswärme verschiedener Varietäten des rothen Phosphors (Troost und Hautefeuille) 290. Constitution d. Phosphorwasserstoffs (Wurtz) 291. Umwandlung des gewöhnl. Phosphors in amorph. (v. Schrötter) 306. Schwarzer Phosphor (Blondlot) 321. Flüssiger Phosphorwasserstoff (Hofmann) 338. Phospham (Salzmann) 354. Krystallisirte phosphorige Säure (Williams) 511. Krystallisirte unterphosphorige Säure (Thomsen) 531.

Arsen.

Schwefel auf Arsen (Geliz) 82. Arsenwasserstoff (Engel) 116. Verhalten des Arsens zu Chlor und Brom (Merz und Weith) 212. Salpetrigsalpetersäureanhydrid auf Arsenchlorür (Geuther) 244. Verbindungen der Arsensäure (Debray) 386. Neutralisationsphänomene u. die Basicität der arsenigen Säure (Thomsen) 546. Arsenfluorid (Macivor) 690. Jod gegen arsenige Säure (Wegner) 802.

Antimon.

Phosphorantimon (Ramsay) 98. Alkali- und Alkalierd-Carbonate auf Schwefelantimon (Terreil) 118 Darstellung des Kermes (Terreil) 118. Verhalten des Antimons zu Chlor und Brom (Merz und Weith) 212. Antimontribromid (Mc. Joor) 338. Antimonkrystalle (Laspeyres) 338. Antimontrijodid (Macivor) 564. Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser (Ditte) 772.

Kohlenstoff.

Kälteerzeugung durch Verdunstung v. Schwefelkohlenstoff (Decharme) 1. Darstellung der Kohlensäure durch Gährung (Stolba) 117. Härte u. Dichte d. reinen Zuckerkohle (Monier) 212. Jodkohlenstoff (Gustavson) 259. Wirkungsweise der Knochenkohle (Meyer) 270. Freiwillige Entzündung der Holzkohle (Hargreaves) 291. Oxydirende Wirkung d. Kohle (Hofmann) 338. Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen (Setschenow) 388. Trichlorjod auf Schwefelkohlenst. (Hannay) 448. Ausdehnungscoefficienten d. Schwefelkohlenstoffs (Hannay) 448. Verdichtung von Gasen und Flüssigkeiten durch Holzkohle (Melsens) 575. Chemische Vorgänge in der Pflanze (Emmerling) 642. Kohlenoxyd im Tabakrauche (Krause) 775.

Schwefelcyan u. Schwefelcyanammonium (Phipson) 337. Doppel-Sulphocyanide (Skey) 594.

Bor.

Borsäuregewinnung aus Natronborocalcit (Gutzkow) 66. Grüne Flammenfärbung dch. Bors. (Merz u. Weith) 212. Salpetrigsalpetersäureanhydrid auf Borchlorid (Geuther) 244. Fluorsäure-Borsäure (Basarow) 306. Salze der Borsäure (Benedict) 401. Fluoxyborate (Basarow) 594. Fluorborsäure (Basarow) 657.

Tricyanwasserstoff (Wippermann) 434.

Chlorbor (Schnitzler) 671. Borsäure u. borsaure Salze (Atterberg) 786.

Silicium.

Formulirung der Silicate (Wartha) 84. Zustand d. Siliciums im Roheisen (Morton) 291. Chlorsilicium (Schnitzler) 671.

Krystallisation des Glases (Peligot) 212.

Wasserstoff.

Dichtigkeitsmaximum des Wassers (Mondesir) 1. Darst. von Wasserstoffgas (Löwe) 163. Aufbewahrung von mit Wasserstoff übersättigtem Palladiumblech (Boettger) 226. Dichte des mit den Metallen verbundenen Wasserstoffs (Troost und Hautefeuille) 306. Wasserstoff (Favre) 338. Wasserstoff auf Metallsalzlösungen (Russell) 447.

Maximum d. Dichtigkeit d. Wassers (Exner) 17.

Einwirkung von Wasser auf verschiedene Metalle (Chevreul) 4. Einwirkung des Wassers der Seine und des Ourq auf das Blei (Fordos) 8. Wasserstoffsuperoxyd (Radenowitsch) 164. Dichtigkeitsmaximum d. Wassers (Exner) 401. Bildung v. Wasserstoffsuperoxyd in d. Natur (Carius) 770.

Kalium.

Wasserfreies zweifach-schwefels. Kali (Berthelot) 17. Verhalten von Kalium zu Brom und Chlor (Merz und Weith) 212. Vorlesungsversuch mit Kalium (Kämmerer) 274.

Natrium.

Darstellung v. Chlornatron (Hager) 8. Fällung der Kochsalzlösung durch Ammoniumdicarbonat (Vogel) 98. Isomere Modificationen d. wasserfreien schwefels. Natriums (de Coppet) 117. Efflorescenz der beiden Hydrate des schwefels. Natrons (Gernez) 212. Verhalten von Natrium zu Brom und Chlor (Merz und Weith) 212. Oktaëdrischer Borax (Gernez) 228. Ammoniaksodaprocess (Bauer) 274. Ammoniaksodaprocess (Günsberg) 370. Darstellung v. Aetznatron (Viedt) 754. Natriummetall (Böttger) 803.

Thallium.

Darstellung des Thalliums aus dem Flugstaube d. Schwefelsäurefabriken (Stolba) 118. Atomgewicht des Thalliums (Crookes) 292. Jodthalliumverbindungen (Knösel) 355. Thalliumtrioxyd (Böttger) 371.

Cäsium.

Gewinnung des Cäsiums (Sharples) 18.

Lithium.

Lithium (Schnitzler) 592.

Calcium.

Löslichkeit d. schwefels. Kalkes (Marignac) 18. Chlorkalk (Richters u. Juncker) 98. Calciumoxalatkrystalle (Vesque) 213. Calciumphosphate gegen Calciumcarbonat (Wibel) 275. Constitution des Chlorkalks (Schorlemmer) 275. Schwefels. Thonerde gegen Fluorcalcium (Friedel) 292. Calciumsuperphosphat (Kolb) 292. Antimonchlorid-Chlorcäsium (Godeffroy) 308. Löslichkeit d. Kalks in Wasser (Pavesi u. Rotondi) 467. Abnahme der Bleichkraft d. Chlorkalks (Pattinson) 408. Schwefelkohlenstoff auf Calciumhydrat (Walker) 594. Gyps (Pollacci) 657. Wassergehalt d. Wände (Gläsgen) 690. Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk (Mategcek) 755. Constitution d. Bleichkalks (Wolters) 760. Schwefel auf Calciumcarbonat (Pollacci) 786.

Barium.

Baryt u. Bariumsuperoxyd (Rammelsberg) 355. Schwefelkohlenstoff auf Bariumhydrat (Walker) 594. Bariumsulphocarbonat (Thenard) 664.

Magnesium.

Ammoniummagnesiumphosphat-Krystalle (Monier) 214. Chlorzinkmagnesium (Warner) 245. Aufnahme von Ammoniak durch Magnesiumphosphat (Pavesi u. Rotondi) 467. Schwefelkohlenstoff auf Magnesiumhydrat (Walker) 594. Verbindung von Untersalpetersäure mit phosphorsaurer Magnesia. (Luck) 690.

Aluminium.

Wasserfreies Aluminiumchlorid (Curie) 275. Schwefelsaure Thonerde gegen Fluorcalcium (Friedel) 292. Dialyse d. Natriumsilicoaluminates (Le Chatelier) 308. Ultramarin (Unger) 387. Fällung von Thonerde (Jehn) 402. Ultramarinverbindungen (Scheffer) 416. Ultramarin (Büchner) 564. Structur des Porcellans (Behrens) 576. Phosphate des Aluminiumoxydes (Millot) 705.

Beryllium.

Berylliumplatinchlorid (Welkow, Rumpf) 50. Beryllium-Palladiumchlorid (Welkow) 245. Verbindungen d. Berylliums (Atterberg) 330.

Andere Erden.

Verhalten der Ceritsalze zu Kieselflusssäure (Stolba) 130. Verbindungen des Zirkons (Paijkull) 212. Yttrium- und Erbiumverbindungen (Cleve u. Höglund) 212. Verbindungen des Thoriums (Cleve) 276. Fluorhaltiges Ceriumphosphat (Radominski) 292. Verbindungen des Lanthans (Cleve) 292. Verbindungen des Didyms (Cleve) 308. Lanthan u. Didym (Frerichs) 435. Cerverbindungen (Jolin) 513.

Chrom.

Chromsuperoxyd (Schiff) 84. Chromsäurederivate (Schiff) 355. Oxals. Kalium-Calcium-Chrom-Tripelsalz (Hartley) 448.

Eisen.

Verbrennung des Eisens (Stolba) 130. Darst. von Ferrum reductum (Heraeus) 164. Neues Eisensalz (Mohr) 196. Zustand des Siliciums im Roheisen (Morton) 291. Darstellung reinen Eisens (Crolas) 308. Umwandlung d. Eisens in Stahl (Boussingault) 387. Wasserfreies krystallisirtes schwefels. Eisenoxydul (Bolas) 496. Lösliches Eisenphosphat (Vohl) 501.

Passivität des Eisens (Renard) 532. Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe auf Eisen (Johnson) 564. Schwefelsaures Eisenoxydul-Natron (Biltz) 577. Passivität des Eisens (Regnon) 595. Eisensesquisulphid (Phipson) 641. Schweissen des Eisens (Jordan) 671. Phosphate des Eisens (Millot) 705. Absorption von Gasen durch Eisendrähte (Sevoz) 755.

Zink.

Chlorzinkmagnesium (Warner) 245. Schwefelkohlenstoff auf Zinkhydrat (Walker) 594.

Mangan.

Verhalten der Uebermangansäure gegen verschiedene Stoffe (Böttger) 229. Schwefelmangan (Schneider) 371. Uebermangansaures Kali (Maumené) 564. Uebermangans. Kali auf Sulphide (Schlagdenhauffen) 691.

Kobalt.

Kobaltbromür- u. Jodür (Hartley) 338. Schwefelkalium-Schwefelkobalt (Schneider) 371. Sechsatomige Verbindungen des Kobaltes (Gibbs) 691.

Nickel.

Schwefelkalium-Schwefelnickel (Schneider) 371. Verbindung von Phosphor u. Nickel (Schenk) 464.

Uran.

Uranpentachlorid (Roscoe) 657.

Indium.

Schwefelkalium-Schwefelindium (Schneider) 228. Schwefelnatrium-Schwefelindium (Schneider) 228.

Zinn.

Zinnkrystalle (Stolba) 130.

Verhalten des Bleies zu Essigsäure und Terpentinöl (Merrick) 355. Zinnoxydulnatron als Lösungsmittel für Trinitrocellulose (Böttger) 374.

Gold.

Schwefelverbindungen des Goldes (Schrötter u. Priwoznik) 579.

Platin.

Sichere Zündung der Döbereiner'schen Platinfeuerzeuge (Grüel) 119. Ammoniakalische Platinbasen (Cleve) 213. Aluminium-Platinchlorid (Welkow) 292. Ameisens. Natron gegen Platinsalze (Böttger) 371. Brüchiges Platin (Reichardt) 595. Platinreduction (Vulpius) 786. Doppelcyanüre d. Platins (Holst) 786.

Palladium u. s.

Darst. der Phosphorsäure (Scheibler) 195. Aufbewahrung von mit Wasserstoff übersättigtem Palladiumblech (Boettger) 226. Chlorhydrine (Henry) 245. Beryllium-Palladiumchlorid (Welkow) 245. Palladiumwasserstoff (Troost und Hautefeuille) 276. Ameisens. Natron geg. Palladiumsalze (Böttger) 371. Beryllium-Palladiumchlorür (Welkow) 467. Aluminium-Palladiumchlorür (Welkow) 467. Metallisches Rhodium (Deville u. Debray) 513. Occludirter Wasserstoff (West) 594. Ausscheidung des Iridiums aus dem Platinerze (Deville, Debray u. Morin) 609. Palladiumoxydul in Wasserstoffgas (Wöhler) 770. Palladiumsalz (Wöhler) 803.

Blei.

Einwirkung d. Wassers der Seine und d. Ourcq auf das Blei (Fordos) 8. Löslichkeit des schwefels. Bleioxydes in einer Lösung von essigs. Natron (Dibbits) 68. Einw. d. Wassers auf Blei (Fordos) 133. Wasser gegen Blei (Bobiere, Besnou, Balard, Mayençon und Bergeret) 212. Löslichkeit von Chlorblei in Glycerin (Piesse) 338. Verhalten des Bleies zu Essigsäure u. Terpentinöl (Merrick) 355.

Silber.

Darsellung von reinem Silber (Wawrinsky) 18. Chlorsilber gegen Phosphordijodür (Gautier) 228. Reduction d. Chlorsilbers durch Natriumhydrosulphit (Scutari-Manzoni) 309. Chlorsilber mit Quecksilberjodid (Lea) 322. Wasserstoff gegen salpeters. Silber (Pellet) 338. Gewinnung v. Silbersuperoxyd (Böttger) 387. Wasserabsorptionsfähigkeit des metallischen Silberpulvers (Vogel) 417. Löslichkeit von Silbersalzen in citronens. Natron enthaltenden Flüssigkeiten (Lea) 417. Löslichkeitsverhältnisse d. Chlorsilbers (Vogel) 578. Chlor- und Bromsilber (Stas) 754. Silberoxyd auf den dichlorpropions. Aether (Klimenko) 755.

Quecksilber.

Entschwefelung des Zinnobers (Heumann) 418. Veränderung d. Zinnobers durch Licht (Heumann) 418. Verbindungen des Quecksilbers (Heumann) 642. Verbindungen des Schwefelquecksilbers (Heumann) 755. Verschlechterung des Zinnobers durch Berührung mit Kupfer und Messing (Heumann) 820.

Kupfer.

Darstellung reinen Kupferchlorürs (Böttger) 99. Lösungsmittel für Kupferchlorür (Winkler) 308. Schweizer'sches Lösungsmittel für Cellulose (Böttger) 309. Jodkalium u. Kupferjodür (Langbein) 386. Kupferchlorür (Heumann) 402. Krystallin. sublimirtes Kupferchlorid (Carson) 511. Aether auf Kupferoxyd (Guérout) 578. Verbindungen des Kupfers (Heumann) 642. Halbschwefelkupfer gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (Schneider) 722.

Wismuth.

Wismuth (Méhu) 164. Verhalten des Wismuths zu Chlor u. Brom (Merz u. Weith) 212. Verhalten des Wismuths beim Uebergange a. dem flüssigen in den festen Zustand (Böttger) 322. Wismuthkrystalle (Böttger) 371. Wismuthbromid (Mc. Ivor) 723. Zersetzg. d. schwefelsauren Quecksilberoxyds dch. Wasser (Ditte) 770.

Cadmium.

Best. des Cadmiums (Follenius) 727.

Molybdän.

Wiedergewinnung d. Molybdänsäure (Maschke) 196. Molybdän (Atterberg) 213. Arsenmolybdänsäureverbindungen (Seyberth) 309. Verbindungen der Molybdänsäure (Debray) 386. Molybdäns. Natron (Jean) 387.

Wolfram.

Wolframs. Natron (Jean) 387. Wolfram u. dessen Chlorverbindungen (de Laval) 496.

Tantal u. a.

Verbindungen des Titans (Friedel) 310. Wasserstoff gegen Titanchlorid (Friedel u. Guérin) 310. Titan. (Rammelsberg) 697.

Legirungen.

Unters. über Legirungen (Riche) 19. Analyse einer falschen Geldmünze (Vogel; Kalvoda) 99. Bronce (Elster) 208. Bronzen aus China u. Japan (Morin) 292. Manganlegirungen (Terreil) 308. Japanesische Legirungen (Kalischer) 658. Erweichungs- und Schmelzpunkt von Legirungen (Gnehm) 722.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Substitution von nitrirten Fettkörpern (Meyer u. Tscherniak) 402. Schwefelsäure gegen organ. Substanzen (Vohl) 497. Hydrochlorschwefelsäure auf organische Verbindungen (Armstrong und Pike) 598. Vorgänge bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases (Blochmann) 787. Darstellung organischer Cyanüre (Witt) 804.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Heptane aus Petroleum (Schorlemmer) 50. Dibrommethan (Steiner) 339. Nitrobutan (Demole) 402. 467. Darst. von Sumpfgas (Schorlemmer) 511. Substitution bei nitrirten Fettkörpern (Tscherniak) 547. Bibromnitroäthan (Meyer) 755.

Derivate des Butyls (Cahours) 20. Aethylamyl (Grimshaw) 50. Einw. d. Kupferzinkelementes auf Bromäthyl (Gladstone u. Triebe) 293. Diisopropylderivate (Silva) 579.

Flüssiges und festes Acetylen (Thenard) 119. Isomere Jodbromäthylene (Lagermark) 165. Ceten (Lasarenko) 259. Acetylen (v. Wilde) 292. Einwirkg. des Kupferzinkelementes auf Olefine (Gladstone u. Tribe) 293. Jodbromäthylen (Friedel) 372. Normales Hexylen (Hecht u. Strauss) 387. Verbindungen der Formel $C_2 H_4 BrJ$ (Gagarin) 402. Acetylenhalt. Kohlenwasserstoffe (Henry) 435. Bromsubstitutionsproducte des Aethens (Tawildarow) 446. Unters. eines Benzolvorlaufes (Helbing) 467. Kupferzinkelement auf Chloräthylen u. Chloräthyliden (Gladstone u. Tribe) 564. Octylen a. Ricinusöl (Neison) 595. Constitution d. gewöhnl. Brompropylens (Reboul) 609. Salpetersäure auf Paraffin (Pouchet) 611. Aethylidenverbindg. (Baumstark) 673. Selencyanäthylen u. Selencyanmethylen (Proskauer) 673. Sulphocyanmethylen (Lermentoff) 673. Heptylen (Buttlerow) 787. Isomerie des Acetylenperbromids u. des Tetrabromäthylenhydrürs (Bourgoin) 803. Verbindungen der Zusammensetzg. $C_2 H_4 Br J$ (Buttlerow) 804.

Alkohole.

Oxaline, eine neue Classe von Aethern mehratomiger Alkohole (Lorin) 21. Neue Synthese der Alkohole (Wagner u. Saytzeff) 213. Alkohole in den sauren Wässern der Stärkefabriken (Bouchardat) 322. Dimethylisobutylcarbinol (Pawlow) 403. Synthese von Alkoholen (Lieben) 547. Aldol-Ammoniak (Wurtz) 595.

Fabrication des Holzgeistes (Dollfuss) 196. Oxydationsproducte d. Isobutylalk. (Krämer) 278. Normaler Heptylalkohol (Grimshaw u. Schorlemmer) 310. Oxydationsproducte des Alkohols (Schiff) 356. Oxydation v. Alkohol durch Ozon (Wright) 356. Darstellung von activem Amylalkohol (Le Bel) 564. Oxydationsproducte des Isobutylalkohols (Schmidt) 642. Secundärer Butylalkohol (Reymann) 673. Brom auf Alkohol (Hardy) 705.

Methylhexylcarbinol (Schorlemmer) 658. Dimethylisobutylcarbinol (Buttlerow) 787.

Additionsproducte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbindungen (Henry) 323. Addition der unterbromigen Säure mit d. Allylverbindungen (Henry) 418. Verhalten des Allylalkohols gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff (Linnemann) 532. Saures schwefligs. Natron auf Allylalkohol (Kayser) 581. Allylalkohol (Aronheim) 755. Chloral auf Allylalkohol (Oglialoro) 787.

Reduction der mehratomigen Alkohole durch Ameisensäure (Henninger) 310. Darst. des Glykols (Demole) 356. Normaler Propylglykol (Reboul) 498. Aetherification d. Glykols (Lorin) 625. Darstellng. des Glykols (Zeller, Kolbe, Hüfner) 740.

Glycerinkrystalle (v. Lang) 740.

Aether.

Umwandlung der Alkohole in Salpeteräther (Champion) 322.

Aethyläther, Kälteerzeugung durch Verdunstung dess. (Decharme) 1. Cyankalium geg. Dichloressigäther (Amato) 247. Phosphorigsäureäthylester (Zimmermann) 293. α-Dibrompropionsäure (Philippi und Tollens) 322. Aether d. Monobrombuttersäure (Tupoleff) 323.

Octyl- u. Caprylsäure (van Renesse) 323. Isocyankohlensäureäther (Salomon) 339. Abkömmlinge des Natriumessigäthers (Mixter) 339. Gebromte Aether d. Essigsäure (Steiner) 339. Essigäther (Schiff) 356. Oxydation von Aether dch. Ozon (Wright) 356. Methyläther (Erlenmeyer u. Kriechbaumer) 404. Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium (Delitsch) 595. Aetherification d. Ameisensäure (Lorin) 625. Methyläther (Tellier) 630. Schwefligsäure - Aethyläther (Michaelis und Wagner) 642. Brom auf Methylacetat (Steiner) 673. Methyläther zur Eisfabrication (Kriechbaumer) 755. Oxalsäuremethylester (Erlenmeyer) 788.

Isobutylbromid (Elketoff) 50. Bromid des Trimethylcarbinols (Elketoff) 50. Chloräthyl auf Schwefelsäure (Purgold) 166. Jodäthyl (Schiff) 356. Wärmemenge bei der Zersetzung der Chloranhydride einiger fetten Säuren mit Wasser und Kalilösung (Louguinine) 447. Aethylchlorür (Groves) 564.

Schwefligs. Acetyl (Tommasi) 579.

Abkömmlinge des Acetylessigesters (Wislicenus) 391. Methyläthylacetessigester (Saur) 392. Diacetbernsteinsäureester (Rügheimer) 392. Allyljodür auf Natracetessigest. (Zeidler) 392. Benzoylacetessigsäureester (Bonné) 392. Acetobernsteinsäureester (Conrad) 392. Kohlensäureanhydrid auf Natracetessigsäureester (Conrad und Goldenberg) 392. Amylnitrit (Hilger) 424. Brom auf Methylacetat (Grimaux) 498. Natriumäthylat auf Oxalsäureäther (Armstrong) 511. Aethylsulphonsäureäther (Kurbatow) 532. Allylacetessigester (Zeidler) 532. Acetmalonsäureester (Ehrlich) 532. Acetbernsteinsäureester (Conrad) 532. Diacetbernsteinsäureester (Wislicenus) 532. Chloroform auf Natriumessigäther (Oppenheim u. Pfaff) 547. Aether d. normalen Propylglykols (Reboul) 565.

Dichlorglycid (Friedel) 246.

Kupferzinkelement auf Jodallyl (Gladstone und Tribe) 510. Bromallyl auf salpetrigsaures Silber (Schiff) 673.

Darst. d. Phosphorsäure (Scheibler) 195. Dipropargyl (Henry) 229. Octylalkohol a. Ricinusöl (Neison) 595.

Glykoldiformin (Lorin) 356.

Kälteerzeugung durch Verdunstung von Chloroform (Decharme) 1.

Nitroverbindungen der Fettreihe (Meyer) 213. Nitrocarbol (Preibisch) 245.

Glycerinabkömmlinge (Brackebusch) 50. Oxydationsproducte des Dichlorhydrins (Markownikoff) 165. Glycerinderivate (Henry) 418. Formine (Lorin) 625. Glycerin - Derivate (Henry) 658. Glycerinäther (v. Zotta) 788.

Säuren.

Darstellung von Propionsäure aus Kohlenoxyd (Kolbe) 19. Trichlorbuttersäure (Gottlieb) 35. Capronsäure aus roher Gährungsbuttersäure (Lieben u. Kottal) 51. Reaction mit ameisensaurem Natron (v. Richter) 99. Butters. Gährung (Paschutin) 148. Destillation v. Essigsäure (Hirsch) 166. Wasserfreies essigsaures Natron (Berthelot) 243. Molecularverbindg. der Essigsäure mit Brom und Bromwasserst. (Steiner) 260. Kaliumcyanat gegen Sarkosin (Salkowski) 264. Dinitroäthylsäure (Zuckschwerdt) 294. Oenanthylsäure (Grimshaw u. Schorlemmer) 310. Flüchtige Fettsäuren beim Zusammentreffen von Aceton, Brom u. Silberoxyd (Linnemann) 388. Nitrolsäuren (Meyer u. Locher) 390. Aethyldiacetsäure (Lippmann) 391. Amidocaprylsäure u. Hydroxycaprylsäure (Erlenmeyer u. Sigel) 391. Oxydation d. Butter- u. Capronsäure (Erlenmeyer, Sigel u. Belli) 391. Bromessigsäure mit Methylsulphid (Brown u. Letts) 391. Dihydracetsäure (Conrad) 392. Trimethylessigsäure und Pivalinsäure (Buttlerow) 404. Dimethyläthylessigsäure (Wischnegradsky) 404. Chlorbrompropionsäure (Henry) 418. Laurostearin (Schiff) 419. Isononylsäure (Kullhem) 626. Oxaminsäure (Engel) 706. Oxydation der Oxysäuren der Fettreihe (Ley u. Popoff) 787.

Neue Synthese des Glykokolls (Emmerling) 99. Aethylnitrolsäure (Meyer) 323.

Dichlorcrotonsäure (Gottlieb) 35. Constitution der isomeren Crotonsäuren (Hemilian) 294. β-Monobromakrylsäure (Wagner und Tollens) 322. Crotonsäure (Hell u. Lauber) 356. Hydrogenisation d. Akrylsäure zu Propionsäure (Linnemann) 532. Identität der Walter'schen Moringasäure mit der Oelsäure (Zaleski) 595.

Jodmilchsäure (Glinsky) 51. Zusammensetzung des glykols. Calciums (Carius) 340. Oxydation der Oxysäuren der Fettsäurenreihe (Ley und Popoff) 403. Lactid (Henry) 419. Wasserhaltiges glykols. Calcium (Fittig) 723.

Salze der Aethylmalonsäure (Tupoleff) 51. Reinigung der Oxalsäure (Stolba) 103. Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser (Bourgoin) 120. Dritte isomere Pyroweinsäure (Markownikoff) 148. Malonsäure (Franchimont) 260. Synthese der Bernsteinsäure (Steiner) 260. Schwefelhaltige Derivate d. Oxalsäure (Weddige) 294. Tetramethylbernsteins. (Hell und Wittekind) 297 Aethylmalonsäure (Tupoleff) 310. Dibrom- u. Dioxymalonsäuren (Petrieff) 311. Reduction d. Succinylchlorürs (Saytzeff) 323. Brom geg. Dibrombernsteinsäure (Bourgoin) 323. Condensationsproduct d. Glyoxals (Schiff) 356. Oxydation der Bernsteinsäure u. Oxalsäure (Erlenmeyer, Sigel u. Belli) 391. Malonsäure (Osterland) 673.

Sebacylsäure (Neison; Witt) 278. Aconsäure (Meilly) 295. Dibrommaleïnsäure (Bourgoin) 596. Fumarsäure aus Glycerinsäure (Werigo u. Tanatar) 804.

Bromderivate der Brenztraubensäure (Grimaux) 310. Zersetzung der Brenztraubensäure (Böttinger) 481. Brenztraubensäure und deren Bromderivate (Grimaux) 627.

Monochlorcitraconsäure (Gottlieb) 34. Chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure (Morawski) 532.

Mutterlaugen von der Weinsäure-Fabrication (Jungfleisch) 295.

Anhydrid der Citronensäure (Franchimont) 278.

Itacon-, Citracon- u. Mesaconsäure (Barbaglia) 322.
Oxypropansulphonsäure (Müller) 213. Propionsulphosäure (Kurbatow) 532. Phosphorsuperchlorid auf Aethylendisulphonsäure (Koenigs) 673.

Aldehyde.

Einw. von Cyankalium auf gechlorten Acetaldehyd (Glinsky; Buttlerow) 50. 51. Verbindung v. Monochloraldehyd mit Benzol (Hepp) 147. Aldehyd aus ozonisirter Luft 160. Chloroform auf Jodoform (Kern) 166. Verbindung d. Akroleïns mit d. sauren schwefligs. Alkalien (Müller) 213. Aethylaldehydschwefligs. Salze (Bunte) 246. Verbindungen des Aldehyds (Nencki) 259. Milchsäure der Allylreihe (Pinner) 279. Phosphorpentabromid gegen Acetaldehyd (Tawildarow) 340. Aldehyde auf zweifach-schwefligs. Naphtylamin (Papasogli) 384. Erhitzen von Bromacetyl mit Aldehyd (Tawildarow) 403. Valeraldehyd (Bruylants) 435. Ammoniak gegen Valeraldehyd (Ljubavin) 446. Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Hintze) 533. Oxydation des Sulphaldehyds mit Salpeters. (Bunte) 581. Formylaldehyd (Brodie) 595. Akroleïndibromid (Henry) 658. Chloroform (Rump) 705.
Schwefligs. Natron geg. Aethylidenchlorür (Bunte) 246. Akroleïn aus Aethylen (v. Meyer) 595.
Cyankalium auf Crotonchloral (Wallach und Boehringer) 213. Verbindung des Chlorals mit den Eiweisskörpern (Personne) 215. Schwefelwasserstoff auf Chloralhydrat (Wyss) 259. Schwefelwasserst. auf Chloral (Paterno und Oglialoro) 259. Constitution einiger Chloralverbindungen (Meyer und Dulk) 278. Aufbewahrung d. Chloralhydrates (Personne) 339. Alkoholderivate des Chlorals (Henry) 419. Chloral (Wallach) 626. Zersetzung d. Chloralhydrates (Tanret) 646. Schwefelamonium auf Chloralhydrat (Davy) 691. Crotonchloral (Engel) 691. Färbung des Chloralhydrates durch Pfeffermünzöl (Jehn) 705. Chloral auf Allylalkohol (Oglialoro) 787. Brom auf Chloral (Oglialoro) 787.

Ketone.

Chlorbromaceton (Theegarten) 33. Pinakolin (Friedel) 278. Trichloraceton (Kraemer) 278. Ammoniak gegen Aceton (Oechsner u. Pabst) 294. Chlor auf Aceton (Barbaglia) 324. Ricinols. Natron (Nelson) 340. Ammoniakderivate des Acetons (Heints) 372. Bromoxaform und Pentabromaceton (Grimaux) 388. Chem. Constitution des Pinakolins (Buttlerow) 403. Saberon (Dale u. Schorlemmer) 467. Methylhexylketon aus Ricinusöl (Nelson) 595. Ketone der Isobuttersäure (Schmidt) 643. Mesityloxyd und Phoron (Claisen) 674. Ammoniak auf Aceton (Sokoloff u. Latschinoff) 755. Diisopropylketon (Münde) 772. Condensation höherer Ketone (Jacobsen) 788.

Metallorganische.

Metallderivate des Butyls (Cahours) 20. Verhalten des Natriumäthylates beim Erhitzen (Merz u. Weith) 213. Mercuräthylchlorid (Maisch) 246. Phosphorpentachlorid gegen Natriumalkoholat (Franchimont) 278. Jodphosphor geg. Zinkäthyl (Wurtz) 279. Silberverbindungen des Melamins (Zimmermann) 296. Thalliumtriäthyl (Carius u. Fronmüller) 296. Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen (Hartwig) 296. Schwefligsäureanhydrid geg. Zinkäthyl (Zuckschwerdt) 296. Aethylidenoxychlorür geg. Zinkdiäthyl (Kessel) 296. Brom geg. Natriumäthylat (Sell u. Salzmann) 339. Fettbildung im Thierkörper (Weiske u. Wildt) 397. Metallorganische Verbindungen der Kohlenwasserstoffe (Tommasi) 564.

Amine.

Addition v. Cyanamid (Baumann) 99. Methylenjodid gegen Aethylamin (Lermontoff) 673.
Trimethylphosphin (Drechsel) 597.

Amide.

Isäthionsäureamid (Seyberth) 311. Chloride auf Amide (Kretzschmar u. Salomon) 340. Künstliches Taurin (Erlenmeyer) 579. Isononylamid (Kullhem) 626. Nitril und das Amid d. Hydroxycaprylsäure (Erlenmeyer und Siegel) 658. Leucinsäurenitril (Erlenmeyer u. Siegel) 658.

Kohlenhydrate.

Darstellung kleinerer Mengen reinen Traubenzuckers (Mohr) 36. Löslichkeit des Stärkemehles in Wasser (Vogel) 99. Oxydation des Invertzuckers (Borodulin) 167. Nitroverbindungen des Inosits (Vohl) 260. Verbindung von Stärke mit Jod (Sonstadt) 280. Dextrin (Bondonneau) 298. Schweizer'sches Lösungsmittel für Cellulose (Böttger) 309. Hemimorphismus des Rohrzuckers (Baumhauer) 375. Lösliche Stärke (Musculus) 392. Aphorismen aus der Eisenhüttenkunde (Tunner) 397. Glykose im Roggen- u. Weizenmehl (Poehl) 519. Mannit (Vignon) 568. Oxydationsproducte d. Amylums u. Paramylums mit Wasser, Brom u. Silberoxyd (Habermann) 374. Zucker (Maumené) 587. Maltose (Schulze u. Urich) 645. Isomeres des Traubenzuckers (Gautier) 706. Schwefelsäure auf Rohrzucker (v. Grote und Tollens) 758. Stärkegruppe (Nägeli) 809.

Cyanverbindungen.

Gemischte Aether der Xanthogensäure (Salomon und Manitz) 37. Synthese des Guanidins (Delitsch) 54. Cyanurs. Oxamethan (Grimaux) 214. Cyanamid (Drechsel) 246. Cyanamid (Volhard) 247. Synthese des Dicyandiamidins (Baumann) 324. Brenzkreatin (Griess) 357. Schwefelcyankohlensäure (Henry) 436. Entschwefelung des Phenylsenföles (Hofmann) 468. Tetraphenylguanidin u. Diphenylcyanamid (Weith) 534. Schwefelhaltiges Derivat der Blausäure (Wallach) 548. Diphenylirtes Guanidin (Weith und Schroeder) 549. Persulphocyan (Ponomareff) 597. Cyankohlensäure (Weddige) 613. Verbindung von Sarkosin u. Guanidin (Baumann) 674. Cyanessigsäure (van't Hoff) 755.

Derivate der Kohlensäure.

Uramidosäuren (Huppert) 37. Taurocarbaminsäure (Salkowski) 38. Entschwefelung des Sulphoharnstoffs (Baumann) 99. Synthese d. Oxalylharnstoffes (Grimaux) 120. Jod auf Harnsäure (Wurtz) 121. Harnstoffvermehrung durch Kaffee und Thee (Roux) 149. Oxalurs. Aethyl (Grimaux) 214. Parabansäure (Menschutkin) 230. Sulphoharnstoff u. Guanidin (Volhard) 247. Dimethylparabansäure (Menschutkin) 262. Methylhydantoinsäure (Baumann und Hoppe-Seyler) 264. Sulphoharnstoff (Claus und Siegfried) 279. Harnsäuregruppe (Claus und Emde) 279. Synthese des Oxaluramids (Carstanjen) 295. Diargentbiuret (Bronné u. Goldenberg) 296. Trichloracetylchlorid auf Harnstoff (Meldola und Tommasi) 296. Trichloracetylharnstoff (Clermont) 296. Entschwefelung d. Schwefelharnstoff-Benzoësäure (Griess) 341. Succinyldiharnstoff (Conrad) 341. Urethanobkömmlinge (Bischoff) 356. Jod auf eine alkoholische Lösung von Chlorphenylsulphoharnstoff (Beilstein u. Kurbatow) 404. Oxalurs. Kalium (Menschutkin) 419. Allophansäure, Oxalursäure u. Alloxansäure (Salomon) 449. Schwefelharnstoff und Schwefelkohlenstoff auf Silberharnstoff (Ponomareff) 482. Aethyloxalsäurechlorid auf Schwefelharnstoff (Peitzsch) 532. Geschwefelte Urethane (Conrad und Salomon) 532. Identität des Phenylcarbamidols mit dem Diphenylharnstoffe (Lossen) 534. Phenylharnstoff, Amylsulphoharnstoff u. Melanilin (Arzruni) 549. Brom auf Harnsäure (Magnier) 581. Constitution des Harnstoffes (Tommasi) 597. Urethane mit den Aldehyden (Bischoff) 659. Nitroderivate des Sulphocarbanilids (Brückner) 674. Sarkosinharnsäure (Baumann) 674. Alloxantin und Murexid (Reoch) 724. Schwefelharnstoffe u. Guanidine (Weith) 756. Nitrophenol und Dioxybenzol (Salkowski) 582.

Reihe der aromatischen Körper.

Jodsubstitutions-Producte (Weselsky) 420. Schwefelkohlenstoff auf Benzoëharz, Balsam u. Harze (Guichard) 582. Zersetzung einiger Diazoverbindungen (Wroblevsky) 644. Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe (Fittig und Mager) 674. Synthese der aromatischen Säuren (v. Richter) 676. Diazoverbindungen (Erlenmeyer) 676. Bildung von Azoverbindungen (Schichuzky) 773. Isomerie der aromatischen Verbindungen mit 6 Kohlenstoffen (Körner) 789. Ersetzbarkeit der Amidogruppe durch Hydroxyl in Nitraminen (Biedermann und Ledoux) 805. Diphenylbildungen innerhalb d. Molecüls (Graebe) 805. Umlagerungen in der aromatischen Reihe (Demole) 807.

Kohlenwasserstoffe.

Tereben (Orlowsky) 51. Umwandlung d. Terebens im Cymol (v. Richter) 51. Sumatra-Benzoëharze (Theegarten) 404. Monochloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Hepp) 773.

Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol (Hepp) 147. Bildung von Azobenzol (Alexejeff) 166. Abkömmlinge d. flüssigen Dibrombenzols (Wurster) 214. Constitution der Dibrombenzole (Wurster) 214. Dinitrobenzol (Salkowski) 230. Spec. Gew. des Benzols (Pisati und Paterno) 260. Umwandlung der Diazonitrobenzole in Nitrophenole (Fittig) 279. Thiobenzol (Kraft) 311. Ueberführung des Dinitrobenzols in Dibrombenzol (Wurster und Grubenmann) 324. Constitution des Benzols (Ladenburg) 468. Dinitrobenzol (Rinne und Zincke) 533. Ammoniakderivate des Benzols (Salkowski) 533. Isomorphe Benzolderivate (Arzruni) 533. Structur der Benzolderivate (Wroblevsky) 643.

Aldehyd auf Benzol (Baeyer) 675. Chloral mit Brom und Chlorbenzol (Zeidler) 675. Thiobenzol (Krafft) 676. Substituirte Benzole u. Phenole (Beilstein u. Kurbatow) 756. Orthonitrobenzol (Rinne und Zincke) 773. Crotonchloral mit Benzol (Hepp) 773. Ammoniakderivate des Benzols (Salkowski) 805.

α-Parachlorsulphitoluol (Engelbrecht) 468. Metabromtoluol (Grete) 468. Toluol (Tommasi) 582. Methylal auf Toluol (Weiler) 675. Chloral u. Aldehyd auf Toluol (Fischer) 676.

Krystallisirtes Xylol (Jannasch) 84. Hexahydroisoxylol (Wreden) 383. Constitution des Phenylbromäthyls (Bandrowski) 598.

Allylbenzol (Fittig) 420. Allylbenzol (Rügheimer) 420.. Mesitylen (Ladenburg) 674.

Spec. Gew. des Cumols (Pisati u. Paterno) 260. Cymol (Guareschi) 297. Synthetisches Cymol (Fittica) 207. Campher- und Terebencymol (Paterno) 356. Durol (Jannasch) 404. Cymole (Fittica) 614.

Derivate d. Naphtalins (Battershall) 52. Cymole (Beilstein) u. Kupffer) 85. Neuer Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe (Goldschmiedt u. Hepp) 214. Diphenyläthan (Goldschmiedt) 215. Synthese d. Phenanthrens (Graebe) 230. Constitution d. Anthracens (Behr u. van Dorp) 230. Diphenylensulphid (Graebe) 231. Diphenylderivate (Schultz) 260. Naphtalinderivate (Hintze) 260. Terebencymol (Paterno u. Spica) 260. Schwefelsäure gegen Campher-cymol (Paterno) 260. Specif. Gewicht verschiedener Cymole (Pisati und Paterno) 260. Tereben (Riban) 260. Chlor- u. Jodanthracen (Bolas) 260. Nitroanthracen (Schmidt) 261. Reindarstellung des Phenanthrens (Schmidt) 261. Bildung von Anthracen (Zincke) 279. Synthese des Phenylbutylens (Aronheim) 311. Phenylallyl (Radziszewski) 324. Naphtylsulphide (Armstrong) 328. Coniferin (Tiemann u. Haarmann) 356. Terpene (Oppenheim u. Pfaff) 356. Cajeputol (Wright und Lambert) 375. Cyan- und Carboxylderivate des Diphenyls (Doebner) 420. Oxydationsproducte des Colophoniums u. des Terpentinöles (Schreder) 421. Anthracen und Chrysen (Schmidt) 452. Einw. der Wärme auf die Kohlenwasserstoffe von d. Zusammensetzung des Anthracens (Barbier) 514. Terpentinölhydrat (Arzruni) 548. Derivate des Benzyl-

toluols (Plascuda u. Zincke) 566. Phosphorpentasulphid auf Terpene, Citronellol, Cajeputol (Wright) 566. Isoterebenthen (Riban) 582. Salpetersäure auf Terpentinöl (Guignet) 598. Chlor, Brom etc. auf Isodinaphtyl (Smith) 598. Wärme auf d. isomeren Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Anthracens und deren Hydrüre (Barbier) 615. Tetraterebenthen (Riban) 628. Wärme auf Phenylxylol (Barbier) 643. Acenaphtylen (Blumenthal) 659. Phenanthren (Ostermeyer) 659. Stilben (Lorenz) 660. Nebenproducte von der Darstellung d. Benzyltoluols (Weber u. Zincke) 675. Triphenylbenzol (Engler und Berthold) 675. Synthese d. Triphenylmethans und des Methylphenyl-Diphenylmethans (Homilian) 675. Methylal auf Diphenyl (Weiler) 675. Aethylphenol (Chrustschoff) 675. Wärme auf Diphenylmethan und Phenyltoluol (Barbier) 707. Isoterebenthen (Riban) 708. Anthracen (Versmann) 724. Colophtalin und Colophalumina (Curie) 725. Chrysen (Schmidt) 756.

Phenole.

Umwandlung des Phenols in Salicylsäure, Oxybenzoës. und Paraoxybenzoës. (Kolbe) 4. Farbenreactionen des Phenols (Cotton) 262. Amide auf Phenole (Guareschi) 297. Reactionen des Phenols (Pollacci) 311. Bleioxyd gegen Phenol (Behr u. van Dorp) 311. Bromphenol (Armstrong u. Prevost) 324. Jodnitrophenole (Hübner u. Busch) 325. Oxydation d. flüchtigen Nitrophenols (Goldstein) 404.

Gehalt der käuflichen Carbolsäure an Isokresol (Kolbe) 4. Salpetrige Säure gegen Phenole (Liebermann) 279. Phenol mit Aldehyden (ter Meer) 676. Farblose krystallisirte Phenylsäure (Schnitzler) 744.

Darstellung d. dritten Nitrophenols (v. Richter) 51. Nitrophenol (Salkowski) 230. Nitrophenol (Fittig) 261. Bromphenol (Paterno und Mazzara) 262. Brom- und Jodnitrosulphophenol (Post u. Brackebusch) 262. Constitution der substituirten Phenole (Post) 297. Abkömmlinge des β-Dinitrophenols (Salkowski und Rehs) 311. Zersetzung d. Dichlornitrophenols (Armstrong u. Brown) 548. Nitrophenol geg. Schwefelsäure (Armstrong und Brown) 548. Nitrophenol gegen Brom u. Chlor (Armstrong u. Prevost) 548. Chlornitrophenole (Faust) 629. Metachlorphenol und Monosulphosäuren (Kramers) 629. Substituirte Benzole u. Phenole (Beilstein und Kurbatow) 756. Nitroabkömmlinge des Phenols (Post) 773.

Orthodichlorazophenol aus Orthoamidophenol (Schmidt und Bennewitz) 5. Neue Derivate von Oxysulphobenzid (Annaheim) 68.

Diphenylenoxyd (Graebe) 311. Oxysulphobenzid (Annaheim) 392.

Constitution des Thymols (Bechler) 52. Eisenchlorid gegen die isomeren Naphtole (Dianin) 261. Jodderivate des Orcins (Stenhouse) 297. Brenzkatechin im Beerensafte v. Ampelopsis hederacea (v. Gorup-Besanez) 297. Monochloracetal (Paterno u. Mazzara) 368. Chloral mit Thymol (Jäger) 676. Fluorescein u. das Phtalein des Orcins (Fischer) 677.

Vorkommen von Isokresol in der käuflichen Carbols. (Kolbe) 4. Kresolfarbstoffe (Wichelhaus) 262. Brom geg. Brompyrogallol (Stenhouse) 297. Steinkohlentheerkresol (Armstrong) 325. Orthokresol (Kekulé) 586. Nitrokresol (Wagner) 675.

Corallin (Commaille) 54. Aurin (Dale u. Schorlemmer) 54. Rosolsäure (Prud'homme) 54. Darst. von Rosolsäure (Böttger) 160. Natriumamalgam auf Nitrostyrol (Alexejeff) 166. Dyphenylenoxyd (Graebe) 311. Orcin (Waselsky) 325. Oxydations-Producte des α-Naphtols (Dianin) 341. Bromnitronaphtol (Biedermann u. Remmers) 357. Phloroglucin (Schiff) 469. Constitution des Chrysins und des Tektochrysins (Piccard) 534. Resorcin aus Dinitrobenzol (Wurster und Nölting) 549. Phloroglucinanhydrid (Hlasiwetz) 758.

Alkohole.

Benzoin (Zinin) 166. Benzoinderivate (Goldenberg) 279. Phenylpropylalkohol (Rügheimer) 420. Derivate des Acetophenolalkoholes und einiger anderen Ketonalkohole (Engler und Bethge) 658.

Aether.

Constitution d. Phenylbromäthyls (Radziszewski) 261. Trinitrophenylacetat (Schiff) 383. Methylal auf Benzylchlorid (Weiler) 675. Isocyanphenylchlorid (Sell und Zierold) 676. Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren (Schwarze) 740. Ester d. Mercaptane (Meyer u. Michler) 756.

Säuren.

Natur der Salylsäure (Kolbe) 4. Cuminsäure (Beilstein u. Kupffer) 85. Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol (Jannasch u. Dieckmann) 85. Oxydation d. Orthotoluylsäure mit Chromsäure (Jannasch) 262. Schwefel gegen benzoësaures Barium (Radziszewski u. Sokolowski) 262. Derivate der Cuminsäure (Paterno u. Fileti) 262. Isomere Dinitrobenzoësäuren (Wurster und Ambühl) 262. Huminsäure (Lettenmayer und Liebermann) 324. Azoverbindungen (Michler) 326. Chlornitrosalicylsäure (Hübner u. Rogers) 326. Dinitroazobenzoësäure (Golubew) 342. Orthotoluylsäure zu Phtalsäure (Weith) 645. Salpeterschwefelsäure auf Orthonitrobenzoësäure (Griess) 676. Cyankalium geg. Dinitrobenzoësäure (v. Sommaruga u. Skraup) 421. Thihydrobenzoësäure, Dithiobenzoësäure u. Bromthihydrobenzoësäure (Frerichs) 468. α- und β-Benzoylbenzoësäure (Plascuda) 566.

Jodmethyl gegen Diamidobenzoësäure (Griess) 230. Elektrolyse des Kaliumphenylacetats (Slawick) 645. Benzoylchlorid auf Rhodankalium (Lössner) 724.

Salicylsäure, Oxybenzoësäure u. Paraoxybenzoësäure aus Phenol und Kohlensäure (Kolbe) 4. Condensationsproduct aus d. Oxybenzoësäure (Barth u. Senhofer) 53. Paraoxybenzoësäure (Kolbe) 262. Phloretinsäure (Schiff) 469.

Oxytolylsäure (Fittica) 548. Constitution d. Dioxybenzoësäure (Barth und Senhofer) 566. Darstellungsmethode u. einige Eigenschaften der Salicylsäure (Kolbe) 617. Nitrosalicylsäuren (Hall) 774. Nitrotolylsäuren und Azotolylsäuren (Fittica) 807.

Beziehungen zwischen Catechusäure u. Catechugerbsäure (Löwe) 44.

Terephtalsäure aus Orthonitrobenzoësäure (Paterno u. Oglialoro) 368. Terebinsäure (Fittig und Mielck) 375. Schwefelverbindungen der Phtalsäuren (Schreder) 405. Piperinsäure (Fittig u. Mielck) 422. Catechusäure und Catechugerbsäure (Löwe) 587. Phtalsäure (Weith u. Bindschedler) 676

Benzylsäure u. Diphenylessigsäure (Symons und Zincke) 279.

Orthoamidophenolsulphosäure (Schmidt u. Bennewitz) 5. Amido- und Diazophenolsulphosäuren (Bennewitz) 21. Schmelzendes Kali auf Phenolparasulphosäure (Lincke) 35. Phenoltrisulphosäure (Senhofer) 54. Phenoltrisulphosäure (Annaheim) 68. Cymolschwefelsaurer Kalk (Jerofejew) 85. Substituirte Phenolsulphosäuren (Post und Brackebusch) 262. Derivate d. Paranitrotoluolsulphosäure (Jenssen) 262. Dibenzyldisulphosäure (Kade) 280. Haloidderivate der Nitrophenolsulphonsäuren (Armstrong u. Prevost) 311. Ameisensaures Natron gegen benzoldisulphonsaures Kali (Armstrong) 326. Toluylendiaminsulphosäure (Hübner u. Wiesinger) 326. Orthoamidoparasulphotoluolsäure (Hayduck u. Limpricht) 357. Benzylphenol (Paterno u. Fileti) 367. Metasulphotoluolsäure (Limpricht und v. Pechmann) 405. Anthrachinonsulphosäure (Liebermann) 468. Paramidoorthosulphotoluolsäure (Jenssen) 485. Metabromorthosulphotoluolsäure (Weckwarth) 515. Isomere Sulphozimmtsäuren (Radnew) 534. Stellung der Sulphogruppe in der Phenolparasulphonsäure (Armstrong) 548. Benzoltrisulphosäure (Senhofer) 566. Sulphosäuren des Naphtylamins (Schmidt u. Schaal) 645. Aethylbenzolsulphonsäuren (Chrustschoff) 675. Gemischte Sulphone (Chrustschoff) 675. Stellung der Nitrogruppe in den Nitroderivaten d. Toluolsulphosäure (Schäfer und Limpricht) 757. Aromat. Sulphosäuren (Meyer u. Nölting) 757. Methylanilinsulphosäure (Mundelius u. Limpricht) 757. Amidosulphobenzolsäure (Limpricht u. Berndsen) 757. Orthotoluidinsulphos. (Limpricht u. Pagel) 758. Amidosulphosäuren (Limpricht) 758. Umwandlung der Benzoldisulphosäure in Terephtalsäure (Fittig) 805. Cymolsulphosäure (Fittica) 807.

Phosphenylsäure (Michaelis u. Mathias) 644.

Aldehyde.

Salzfreie Albuminlösungen (Aronstein) 359.

Ketone.

Reductionsproducte d. Benzophenons (Barbier) 707. Derivate d. Tolyphenylketone (Plascuda u. Zincke) 566.

Cymolmercaptan (Beckler) 52.

Amine.

Metatoluidin aus käuflichem Anilin (Schad) 99. Oxydation des festen Toluidins durch Kaliummanganat (Barsilowsky) 166. Diphenylamin (Merz u. Weith) 215. Methyldiphenylamin geg. Hitze (Graebe) 231. Jodäthyl gegen Tribenzylamin (Vasca-Lanza) 263. Verhalt. isomerer Nitramine gegen Alkalien (Wagner) 263. Salpetrige Säure gegen Aethylanilin (Griess) 280. Aldehydderivate d. Naphtylamins (Papasogli) 280. Abkömmlinge des α- und β-Diamidonaphtalins (de Aguiar) 298. Derivate bromirter Aniline (Remmers) 298. Thioanilin (Krafft) 311. Bromanilin (Armstrong u. Prevost) 324. Metatoluidin (Limpricht und Lorenz) 326. Uebergang von den isomeren Chloranilinen zu den entsprechenden Chlorphenolen u. gechlorten Benzoësäuren (Beilstein u. Kurbatow) 342. Isomere Nitramine geg. Alkalien (Wagner) 342. Methylanilin (Hofmann) 343. Aromat. Monamine (Hofmann) 343. Oxydation von Leukanilin (Hofmann) 343. Aethenyldiphenyldiamin (Lippmann) 357 Neues Nitrotoluidin (Limpricht) 375. Quecksilberphenylxanthogenamid (Stephanowitz) 405. Salpetrige Säure auf Dimethylanilin (Baeyer und Caro) 435. Neues Nitrotoluidin (Cunerth) 483. Salpetrige Säure auf Dimethylanilin (Baeyer u. Caro) 548. Einige Doppelsalze der Anilinbasen u. Indigo mit Metallsalzen (Skey) 616. Synthese des Purpurins (de Lalande) 660. Methylenjodid gegen Anilin (Lermentoff) 673. Thioanilin (Krafft) 676. Farbstoff (Lecco) 677. Derivate des α-Phenylendiamins (Barbaglia) 677. Toluylendiamin (Lussy) 677. Nitrodiphenylamine (Austen) 677. Anilin auf knallsaure Salze (Steiner) 677. Schwefelsäure auf substituirte Aniline (Smyth) 677. Aromatische Sulphine (Schöller) 677. Anilin- und Toluidinverbindungen (Bibanow) 680. Anilinfarben (Phillips) 691. Methyldiphenylamin (Gnehm) 773. Metachloranilin (Beilstein u. Kurbatow) 790.

Amide.

Carbodiphenylimid (Weith) 231. Isomere Nitroacetnaphtalide (Liebermann u. Dittler) 280. Phenyltrichloracetamid (Meldola u. Tommasi) 280. Nitrooxysulphobenzidanilid (Annaheim) 327. Benzonitranilide (Hübner u. Stöver) 327. Reductionsmittel auf Nitrobenzamid (Bell) 342. Quecksilberamide (Oppenheim u. Pfaff) 357. Ammoniak auf das Phenyl- und Kresyl-Chloracetamid (Tommasi) 566. Selenbenzamid (v. Dechend) 676. Dinitrirtes Benzanilid (Hugh) 677. Benzanilid und Salpetersäure (Stöver) 756. Nitrobenzotoluidid (Bell) 757. Benzoylamidophenole (Morse) 757. Amidobenzonitrile (Fricke) 757. Mononitrobenzonaphtylamide (Ebell) 757. Umwandlung von Benzamid in Benzylalkohol (Guareschi) 789.

Chinone.

Ueberführung von β-Benzoylbenzoë, in Anthrachinon (Behr u. van Derp) 357. Chrysochinon (Graebe) 453. Anthrachinon-Abkömmlinge (Baeyer u. Caro) 568. Synthese des Purpurins (Rosenstiehl) 691. Alizarin (Versmann) 724.

Camphergruppe.

Helenin u. Alantcampher (Kallen) 215. Benzylchlorür geg. Campher (Tommasi) 280. Bromcampher (Dubois) 499. Benzylchlorür auf Campher (Tommasi) 566. Campherarten (Flückiger) 588.

Metallorganische.

Aromat. Phosphor-Verbindungen (Michaelis) 231. Mercuridphenylammonchlorür (Forster) 298. Aromatische Siliciumverbindungen (Ladenburg) 312.

Glykoside.

Phloretin (Schiff) 469.

Organische Basen.

Cinchonaalkaloide (Howard) 321. Sauerstoffhalt. flüchtige Basen (Demole) 326. Oxydations- und Zersetzungsproducte d. Morphinderivate (Maeyer u. Wright) 328. Cinchonin (Weidel) 357. Cinchonaalkaloide (Howard) 367. Hesperidin (Rochleder) 422. Dihydrocinchonin (Rochleder u. Strauss) 422. Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase (Skalweit) 423. Chlorzink gegen Codeïn (Wright) 480. Cinchonin (Hlasiwetz) 549. Chrysenin (Phipson) 616. Schwefelwasserst. a. Alkaloide (Schmidt) 645. Verbindung d. Coniins mit Jod (Bauer) 660. Alkaloide mit Jod (Bauer) 694. Peucedanin u. Oroselon (Hlasiwetz u. Weidel) 772.

Eiweisskörper etc.

Santoninsäure (Hesse) 54. Isomerien unter den Eiweisskörpern (Béchamp) 121. Regeneration von Eiweissstoffen a. Asparagin (Pfeffer) 167. Eucalyptol (Faust u. Homeyer) 180. Eiweisskörper (Nasse) 196. Zerfallen d. essigsauren Cyaninlösung (Merz u. Weith) 213. Verbindung des Chlorals mit den Eiweisskörpern (Personne) 215. Opiumbasen (Hesse) 263. Cinchonin (Zorn) 263. Salzsaures Narceïn (Wright) 263. Gerbsaures Chinin (Regnauld) 266. Caseïn und Albumin (Béchamp) 392. Eiweisskörper (Commaille) 406. Albuminverbindungen (Johnson) 568. Diastase (Perret) 569. Albumin (Gautier) 587. Zersetzung der Eiweisskörper im Vacuum (Gréhant u. Modrzejewski) 599. Aethylchlorür auf Santonin (Sestini) 790. Pimarsäure (Caillot) 842.

V. Physiol., medicin. und pharmac. Chemie.

Pflanzenchemie.

Pflanzenbestandtheile.

Podocarpinsäure (Oudemans) 85. Wermuthöl (Beilstein u. Kupffer) 85. Chem. Zusammensetzung gewisser Parenchyme der Pflanzen (Maudet) 121. Entwicklungsformen des Getreidebrandes (Kühn) 130. Calmusöl (Kurbatow) 167. Leucin neben Asparagin in den Wickenkeimen (v. Gorup-Besanez) 266. Constitution der Pflanzenfette (König, Kiesow u. Aronheim) 266. Salpeter in Amarantus (Boutin) 280. Muscatstearopten (Flückiger) 281. Aetherisches Dillöl (Nietzki) 312. Lupulin (Griessmayer) 328. Amygdalin in Fruchtkernen (Lehmann) 328. Bixin (Etti) 328. Aetherisches Oel des Löffelkrautes (Hofmann) 340. Aetherisches Oel der Brunnenkresse (Hofmann) 343. Aetherisches Oel der Kapuzinerkresse (Hofmann) 343. Wermuth und Citronenöl (Wright) 357. Ostruthin (v. Gorup-Besanez) 359. Parabuxin (Pavesi u. Rotondi) 359. Santonin (Cannizzaro und Sestini) 366. Gentianin (Hlasiwetz und Habermann) 375. Oroselon (Hlasiwetz) 375. Natrongehalt der Pflanzenaschen (Bunge) 405. Imperatorin (Wagner) 405. Bestandtheile d. Aloë (v. Somaruga und Egger) 422. Morphin in d. Blumenblättern von Papaver Rhoeas (Attfield) 423. Bestandtheile d. Chlorophylls (Wiesner) 454. Aether. Oel des Sumpfporstes (Trapp) 500. Vorkommen und Entstehung des Holzstoffes (Burgerstein) 599. Chlorophyll (Filhol) 629. Thonerde u. Kieselsäure in einigen Kryptogamen (Church) 645. Aetherisches Oel von Lepidium sativum (Hofmann) 676. Herniarin (Gobley) 694. Wurmsamenöl und Cynen (Faust u. Homeyer) 756. Eucalyptusöl (Faust u. Homeyer) 759. Oel aus schwarzem Senfsamen (Goldschmidt) 804. Hämatoxylin (Maschke) 807. Baryt unter den Aschenbestandtheilen des ägypt. Weizens (Dworzack) 821.

Pflanzenphysiologie.

Ursprung der Hefe (Trécul; Pasteur) 38. Entwickelung d. organisirten Fermente (Pasteur) 101. Alkoholgährung (Brefeld) 101. Erzeugung von Hefe (Pasteur) 121. Ursprung der Bierhefe (Trécul) 121. Butters. Gährung (Paschutin) 148. Physiol. Erschöpfung der Bierhefe (Béchamp) 215. Bierhefe (Schützenberger) 215. Ammoniakalische Gährung des Harns (Lailler) 215. Fermentwirkungen (Traube) 265. Elodea canadensis gegen eine Rohrzuckerlösung (Schützenberger) 266. Absorption von Sauerstoff durch Hefe (Schützenberger) 298. Sauerstoffabsorption durch Hefe (Schützenberger) 358. Kumys (Fleischmann) 375. Fermentpilze (Hoffmann) 379. Asparagin in keimenden Erbsen (Sachsse und Kormann) 392. Rolle des Phosphors und der Phosphate bei der Fäulniss (Lefort) 500. Alkoholhefe (Schuhmacher) 518. Verhalten d. Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien (Traube) 535. Fermente (Nasse) 535. Ungeformte Fermente (Hüfner) 549. Ernährung u. Stoffbildung d. Pilze (Zöller) 550. Fäulniss und Fäulnissorganismen (Paschutin) 629. Alkoholhefe in sauerstofffreien Medien (Brefeld) 645. Alkoholische Gährung des Milchzuckers und der Milch (Reichardt) 677. Ein-

fluss der Chininsalze auf die Entwickelung d. Schimmels (Fleury) 694. Erzeugung niederer Organismen in keimfreien Flüssigkeiten (Onimus) 725. Theorie der Verwesung (Traube und Gscheidlen) 735. Antheil der Bakterien am Fäulnissprocesse (Hiller) 745. Alkoholgährung (Mohr) 758. Gährung der Früchte (Lechartier und Bellamy) 758. Gährungserscheinungen (Struve) 774. Fermente in den Bienen etc. (Erlenmeyer u. v. Planta) 790.

Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile (Mayer und Koch) 5. Thymol auf thierische Fermente (Peschechonow) 38. Thermodiffusion in den Blättern (Merget) 121. Zersetzung d. Kohlensäure durch d. Pflanzen (Timirasew) 167. Regeneration von Eiweissstoffen aus Asparagin (Pfeffer) 167. Gummi in den Obstbäumen (Prillieux) 215. Stoffwanderung in der Pflanze (Rissmüller) 266. Bildung von Stärke in den Keimblättern von Kresse etc. (Boehm) 312. Einfluss d. Lichtes auf die Vegetation (Macagno) 312. Absorption von Sauerstoff und Emission von Kohlensäure durch grüne Blätter (Dehérain und Moissan) 312. Beförderungsmittel der Keimkraft (Böttger) 405. Keimung (Haberlandt) 423. Keimung (Dehérain und Landrin) 487. Respiration der Landpflanzen (Boehm) 492. Einfluss des Luftdruckes auf den Keimungsprocess (Bert) 528. Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffes bei d. Vegetation (Dehérain) 587. Chemische Vorgänge in der Pflanze (Emmerling) 642. Chemische Vorgänge bei der Keimung der Kürbissamen (Laskovsky) 646. Xylindein (Liebermann) 677. Einfluss des Luftdruckes auf den Keimungsprocess (Bert) 687. Reifungsprocess der Weintrauben (Hilger) 775. Keimungsreife der Fichtensamen (Nobbe) 775.

Agriculturchemie.

Wasserculturen: Ueber den Einfluss verschiedener Mengen von Phosphorsäure auf die Entwicklung der Haferpflanze (v. Wolff) 22. Vermehrung der Weiden (Focke) 23. Einwirkung der schwefligen Säure auf d. Pflanzen (Schröter) 23. Absorptionskraft des Bodens (Sestini) 24. Lösliche Phosphate zu Agriculturzwecken (Millot) 329. Ackererde (Schlösing) 630. Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Bodens auf das Wachsthum des Kastanienbaumes (Fliche und Grandeau) 630. Wiesen (Oemler und Fuchs) 646. Verhalten der Gerbsäure zu Humus (Mercadante) 774. Düngerwerth der nach dem Liernur'schen Systeme gewinnbaren Cloakenmasse (Gintl) 828.

Thierchemie.

Bestandtheile des Thieres.

Cholsäure (Tappeiner) 54. Identität des Choletelins und Urobilins (Stokvis; Maly) 69. 70. Reindarstellung des Cholecyanins aus dem Bilirubin (Stokvis) 70. Cholsäure u. Proteinverbindungen (Baumstark) 100. Die bei der sauren Reaction des Harns betheiligten Substanzen (Donath) 121. Knochenphosphat (Wibel) 281. Rother Farbstoff des Blutes (Béchamp) 299. Abnorme Harnbestandtheile nach Genuss v. Spargelsprösslingen (Hilger) 299. Protamin (Miescher) 313. Harn von Hunden (Maly) 329. Zusammensetzung des Wollfettes (Schulze und Urich) 356. Studien über Blut (Struve) 475. Gallenfarbstoffe (Maly) 535. Acidität des normalen Harnes (Rech) 587. Neue stickstoffhaltige Substanz des Organismus (Cazeneuve, Gautier und Daremberg) 587. Darmstein vom Stör (Delachanal und Mermet) 599. Gehirn (Gobley) 599. Cerebrin (Bourgoin) 599. Hämatin (Cazeneuve) 599. Rindfleischsorten (Mène) 630. Alkaloidartige Substanz (Rörsch und Fassbender) 646. Brenzkatechin im Harne eines Kindes (Müller) 646. Harnfarbstoff aus Blutfarbstoff (Hoppe-Seyler) 647. Zersetzung der Eier (Thomsen) 694. Glykogengehalt der Leber (Salomon) 708. Glykocholsäure (Hüfner) 723. Hämatosin (Paquelin und Jolly) 759. Zur Physik d. Milch (Fleischmann) 759. Milch (Selmi) 774. Chem. Natur der polarisirenden Körper im Organismus (Dastre und Morat) 791. Coagulation der Milch (Hammarsten) 791.

Thierphysiologie.

Respirationsversuche mit Schafen: Ueber Aenderungen im Stoffwechsel d Wiederkäuer (Fleischer) 6. Rothfärbung der Knochen durch Krappfütterung (Weiske) 24. Hippursäureausscheidung (Weiske, Wildt u. Pfeiffer) 39. Pepsinbildung im Magen (Ebstein u. Grützner) 71. Zerlegung d. Jodkaliums im Organismus (Binz) 102. Chemie der Knochen (Maly und Donath) 121. Physiol. Wirkungen d. Aconitins (Ewers) 121. Zusammensetzung d. Knochen bei kalk- oder phosphorsäurearmer Nahrung (Weiske und Wildt) 123. Harnstoffvermehrung durch Kaffee u. Thee (Roux) 149. Glykogenbildung in der Leber (Luchsinger; Salomon) 181. Nerven- und Muskelphysik (du Bois-Reymond) 215. Fütterungsversuche mit Fleischmehl (Hofmeister) 266. Erniedrigung d. Körperwärme durch Alkoholgenuss (Parkes) 281. Zersetzungsvorgänge im Thierkörper (Pettenkofer und Voit) 281. Verbrennung im thierischen Organismus (Schützenberger) 313. Narkose mit Stickstoffoxydulgas (v. Nussbaum) 359. Saure Reaction d. Harns (Donath) 375. Einfluss der Muskelarbeit auf die Eiweisszersetzung (Schenk) 405. Veränderungen der rothen Blutkörperchen durch Sepsis (Hiller) 406. Färbung der Neottia Nidus avis (Prillieux) 423. Reductionsvermögen d. thätigen Muskels (Gscheidlen) 436. Physiol. Wirkung des salpeters. Diazobenzols (Jaffé) 437. Einfluss der Sulphate auf die Entstehung des Kropfes (Bergeret) 502. Absorption und Ausscheidung des Arsens durch den Organismus (Mayençon u. Bergeret) 535. Freie Salzsäure im Magensafte (Rabuteau) 535. Physiologische Wirkung des Cocaïns (Bennet) 536. Physiologische Wirkung des Lichtes

(Dewar und Kendrick) 569. Ammoniak als normaler Harnbestandtheil (de Vrij) 569. Spaltung des Blutfibrins (Gautier) 587. Bereitung des Blutfarbstoffes (Béchamp) 592. Physiologische Wirkung des Ozons (Redfern) 600. Choral auf Blut (Feltz und Ritter) 600. Physiologischer Antagonismus in d. Wirkung der Gifte (Fröhlich) 600. Physiologische Wirkungen der Blausäure (Böhm und Knie) 630. Physiologische Wirkung d. Apomorphins (David) 630. Chinin auf das Nervensystem (Heubach) 630. Physiologische Wirkungen der arsenigen Säure (Böhm) 630. Zersetzung des Chloralhydrates (Tanret) 646. Asparaginsäure b. d. Pankreas-Verdauung (Radzijewski u. Salkowski) 646. Ausscheidung d. Kohlensäure, nach Aufnahme v. Chinin (Strassburg) 661. Bedeutung des Kochsalzes u. das Verhalten d. Kalisalze im menschlichen Organismus (Bunge) 661. Dissociation des Sauerstoffhämoglobins (Schmidt) 661. Coagulation des Blutes (Mathieu und Urbain) 661. Quelle d. Magensaftsäure (Maly) 668. Verdaulichkeit der leimgebenden Gewebe (Etzinger) 678. Pathologische Harnfarbstoffe (Baumstark) 679. Gallenpigment aus Blutfarbstoff an Thierkörper (Tarchanoff) 708. Entladungshypothese über die Wirkung von Nerv u. Muskel (Bois-Reymond) 708. Gerinnen der Milch (Vogel) 708. Verhalten des Harns nach Phosphorvergiftung (Selmi) 775. Alkaloide auf Hämoglobin (Schaer) 775. Physiol. Wirkung der Chinolin- und Pyridinbasen (Mc. Kendrick u. Dewar) 775. Indican im Harne (Edlefsen) 808. Cohäsion der Knochen (Rauber) 821. Gallensäure im physiolog. Harn (Höne) 822.

Medicinische Chemie.

Physiolog. u. therapeut. Wirkung des chlorwasserstoffs. Amylamins (Dujardin-Beaumetz) 8. Carbolisirte Gaze zu dem Lister'schen Verbande (Müller) 25. Wirkung d. Schwefelpräparate bei der chronischen Bleivergiftung (Siew) 71. Reduction des chlors. Kali durch Eiter (Rins) 71. Therapeutische Anwendung des Amylnitrites (Pick) 102. Pituri, ein neues Narcoticum 205. Toxikol. Unters. über die Phenylsäure (Jacquemin) 266. Unters. des Blutes (v. Gorup-Besanez) 281. Anwendung und Wirkung des Chinins (v. Böck) 282. Wiederbelebung nach Vergiftung mit Kalisalzen (Böhm) 343. Therapeut. Anwendung des Amylnitrits (Pick) 406. Bleivergiftung Bergeron u. L'Hôte) 487. Arzneiliche Wirkungsweise des Jodkaliums und d. Sublimates (Kämmerer) 588. Zerlegung des Jodkaliums (Kämmerer) 679. Lupulin als Medicament (Sarrazin) 709. Giftiges Vanille-Eis (Hirschberg) 775. Eisenoxydsaccharat als Antidotum gegen arsen. Säure (v. Schroff) 775. Aceton beim Diabetes mellitus (Rupstein) 822.

Hygiene.

Einwirkung des Wassers der Seine u. d. Ourcq auf das Blei (Fordos) 8. Conservirung thierischer Stoffe durch Chloral (Personne) 25. Verunreinigung eines Brunnens (Fischer) 40. Wirkung und relativer Werth der Desinfectionsmittel (Wanklyn) 71. Desinficiren durch Wärme (Ransom) 72. Verunreinigung der Flüsse durch industrielle und städtische Abfallstoffe (Fischer) 103. Einw. des Wassers auf Blei (Fordos) 133. Condensation der in chem. Fabriken entwickelten schädlichen Gase (Chandelon) 151. Verunreinigung der Grundwässer (Aeby) 197. Wasser gegen Blei (Bobierre; Besnou; Balard; Mayençon und Bergeret) 212. Geschwef. Bleiröhren zu Wasserleitungen (Willm) 228. Reinigung v. Trinkwässern (Crookes) 266. Filtration v. inficirtem Brunnenwasser (Gibertini) 266. Apparat zur Gasanalyse (Beesley; Buchanan) 274. Desinficirende Eigenschaften des jods. Calciums (Sonstadt) 282. Kirchhofbrunnenwässer Leipzigs (Bach) 360. Carbolsäure bei der Beerdigung der Leichen (Prat) 501. Zur Trinkwasserfrage 560. Fäulnisswidrige Eigenschaft des schweren Steinkohlenöles (Dussart) 587. Desinfectionsfrage (Leube) 694. Kohlenoxyd im Tabakrauche (Krause) 775.

Pharmaceutische Chemie.

Darstellung von Liquor natri chlorati (Hager) 8. Abstammung der Chinawurzel (Hance) 24. Meconsaures Chinin (Townsend Austen) 25. Eisenhaltiger Leberthran (Müller) 25. Gefrorene alkoholische Getränke (Melsens) 25. Bestandtheile des Arnicawassers u. des ätherischen Arnicaöles (Erlenmeyer) 101. Einfluss gewisser Gase auf die Conservirung der Eier (Calvert) 103. Darstellung des Kermes (Terreil) 118. Pharmacopoea Germanica 167. Eisenpräp. in Lamellenform (Rieckher) 167. Tolubalsam (Charles) 266. Bukublätter (Flückiger) 282. Species und Heimath der Rhabarber (Langethal) 282. Gummi Senegal (Béranger-Féraud) 300. Pepsin-Präparate (Hager) 300. Dextrin (Hager) 393. Krystallisirtes übermangansaures Zink (Biel) 405. Scammonin (Spirgatis) 423. Syrupus Amygdalarum siccatus (Enders) 424. Bestandtheile der österr. Rhabarber (Skraup) 424. Quecksilber (Hilger) 425. Tinctura Rhei aquosa (Hager) 488. Kumysextract (Nessler) 528. Ngaï-Campher (Hanbury u. Plowmann) 588. Kaurigummi (Muir) 588. Kumys und Stoffwechsel während der Kumyscur (Biel) 630. Hydrarg. bijod. rubrum (Shuttleworth) 658. Aufbewahrung von Infusen, Decocten u. Nahrungsmitteln (Almén) 661. Zimmt- u. Cassiarinden (Trojanowsky) 661. Eisenzucker, Eisenglycerin (Hoffmann) 679. Knollen von Flüggea japonica (Scheer) 709. Calisaya und Cinchonin (Hesse) 808. Capsicol (Buchheim) 821.

Best. d. Kalkes in meteorisch. Wässern (Marié-Davy) 314.

VI. Mineralog. u. geolog. Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Volumconstitution einiger Gruppen von Mineralien (Schröder) 29. Formulirung d. Silicate (Wartha) 84. Bildung der erzbegleitenden Mineralien (Scheerer) 215. Fortschritte der Mineralchemie (Rammelsberg) 215.

Krystallographisches.

Krystallisation des rhombischen Schwefels (vom Rath) 72. Aetzfiguren an Krystallen (Baumhauer) 122. Krystallform des Cerits (Nordenskiöld) 330. Tridymit (vom Rath) 360. Gruppirung der Krystallsonen (Junghann) 520. Krystallform des Cordierits (vom Rath) 521. Speiskobalt (Groth) 553. Zwillingsverwachsung des Willemits (Arzruni) 553. Secundäre Facetten an Krystallen (Boisbaudran) 710. Messungen an Aragonit-, Kupferkies- und Skoroditkrystallen (Kokscharow) 742. Aetzfiguren an Krystallen (Baumhauer) 753. Krystallformen verschiedener Verbindungen der Alkalierdmetalle (Topsoe) 786.

Specielle Mineralogie.

Grönländische Mineralien (Janovsky) 8. Zur Geschichte des Kohlenstoffes (Berthelot) 40. Quarzstufe aus Indien (vom Rath) 72. Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen (Rammelsberg) 72. Jordanitkrystall (vom Rath) 72. Asmanit im Meteoriten von Breitenbach (vom Rath) 72. Zusammensetzung der Lithionglimmer (Rammelsberg) 72. Arcanit von Sicilien (vom Rath) 72. Sanidinumrindeter Majonikkrystall (vom Rath) 72. Kalknatronfeldspath (vom Rath) 72. Chalkomorphit (vom Rath) 72. Mikrosommit (vom Rath) 72. Epidot vom Vesuv (vom Rath) 72. Glimmerkrystalle vom Vesuv (vom Rath) 72. Tschermakit (v. Kobell) 103. Krystallisirte Kieselsäure (Hübener) 122. Kupfernickel (Stolba) 135. Aluminit von Kuchelbad (Stolba) 135. Schwefelvorkommen von Dzwiniacz (Windakiewicz) 137. Gehlenit (von Zepharovich) 182. Glauberitkrystalle (v. Zepharovich) 182. Silberpseudomorphose nach Stephanit (v. Zepharovich) 182. Künstl. Babingtonit (Klemm) 215. Quarz, Kupferkies und Albit (vom Rath) 215. Farbenschillernde Quarze (Reusch u. vom Rath) 215. Topase (Klemm) 216. Metallisches Silber in Bleiglanz (Phipson) 266. Vorkommen des Thalliums (Phipson) 266. Caledonit u. Lanarkit (Story-Maskelyne u. Flight) 282. Korund (Genth) 282. Nephrit, Jadeït u. Saussurit (v. Schlagintweit-Sakünlünski) 282. Autunit (Church) 282. Aufschlüsse auf dem Stassfurter Salzlager (Prietze) 282. Mineralbutter (Schmidt) 300. Titaneisen (v. Gerichten) 300. Oberfränkischer Eklogit (v. Gerichten) 300. Zweifach-schwefels. Kali z. Unterscheidung natürlicher Mineralien (Jannettaz) 300. Kieselsäure (Marchand) 300. Californischer Borax 304. Lithium (Truchot) 313. Turnerit und Monazit (Pisani) 313. Natürl. wasserhaltige Kieselsäure (Jannettaz) 313. Guanovulit (Wibel) 314. Eukrit (Oeberg) 367. Trikliner Feldspath (Petersen) 406. Asmanit (vom Rath) 406. Glühen von Dolomit (Pavesi u. Rotondi) 435. Natronorthoklas (v. Gerichten) 438. Oligoklas (v. Gerichten) 438. Buntkupfererz (v. Gerichten) 438. Rivolit (Ducloux) 470. Veszelyit (Schrauf) 520. Gelber Augit (vom Rath) 521. Andesine (vom Rath) 521. Hypersthen (vom Rath) 521. Verwachsungen von Rutil u. Eisenglanz (vom Rath) 521. Bildung von Steinsalz (Helmhacker) 539. Leadhillit (Hintze) 553. Beimengungen d. Rohsalpeters (Guyard) 588. Neues Mineral (Liversidge) 588. Wheelerit (Loew) 588. Wismuth und wolframhalt. Mineralien v. Meymac (Carnot) 600. Achat (Friedel) 600. Tellurhaltige Mineralien (Silliman) 616. Quecksilbererzvorkommen (Lipold) 616. Feldspath (Hawes) 616. Allanit v. Neu-Virginien (Cabell) 647. Indium im Smithsonit (Tanner) 647. Rhagit u. Roselith (Winkler) 661. Warwickit (Smith) 661. Meerschaumgewinnung in Anatolien 688. Zusammenvorkommen v. Granat, Idocras u. Datolith (Smith) 710. Rauit (Paijkull) 775. Dufrenoysit (Mc. Ivor) 776. Ludwigit (Tschermak) 808 Neues Mineral v. Stassfurt (Krause) 808. Goldvorkommen u. Gewinnung in Neu-Seeland (Wolff) 827.

Geologische Chemie.

Allgemeines.

Wismuthlager zu Meymac (Carnot) 40. Haller Salzberg (Heppner) 72. Die Insel Sumatra u. ihre Erzeugnisse (Mohnike) 73. Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika (Hartmann) 76. Grönländische Gesteine (Vrba) 182. Genealogisch-bergmänn. Reisenotizen (Otto) 616.

Gesteine.

Note über den Guano (Chevreul) 8. Dolomitische Sandsteine aus der Silurformation (Stolba) 134. Analysen des Nilschlammes (Knop) 301. Unters. der warmen Mineralquellen zu Wiesbaden (Fresenius) 360. Schwedische Silurgeschiebe (Credner) 554.
Formen der vesuvischen Augite (vom Rath) 72. Verhalten einiger Bole (Kenngott) 182. Eisenerzlagerstätten im fränk. Schiefergebirge und Jura 206. Unters. thüring. Schiefer (Bischoff) 282. Estremadura-Phosphorit (Niederstadt) 282. Analyse des Subapenninentuffs (Campani u. Giannetti) 304. Einw. kohlensäurehaltiger Tagewässer auf granitische Gesteine (Pavesi u. Rotondi) 438. Basalt (v. Gerichten) 438. Kaolinvorkommen (Bischof) 553. Constitution des Kaolins (Schlösing) 600. Constitution der Thone (Schlösing) 600. Olivin-

fels (Cossa) 662. Porphyr u. Kaolin (Reichardt) 694. Bimstein (Fouqué) 710.
Petroleumvorkommen in Galizien (Castendyck) 8. Kohlenreichthum der Vereinigten Staaten (Sheafer) 282. Anthracit (Simettinger) 282. Steinkohle (Sandberger) 301. Afrikanisches Petroleum (Bizio) 312. Asphaltlager in West-Virginia (Fontaine) 360. Neues Erdharz (Helbing) 470. Zusammensetzung fossiler Eier u. verschiedener im Guano gefundener Concretionen (Zöller) 551. Koprolith (Yardley) 589. Guano (Chevreul) 601. Säuren im Rohpetroleum (Hell u. Medinger) 674. Schwarzkohle in der Maremma Toscana's (Foster) 742.

Wasser.

Carlsquelle von Helmstedt (Hosaeus) 40. Die salzigen Absätze der indischen Seen (Wallace) 73. Analyse der euganäischen Thermen bei La Battaglia und der Schwefelquellen von Trentschin-Teplitz (Schneider) 122. Analyse des Moldauwassers (Stolba) 136. Wissenschaftliche Unters. der Ost- und Nordsee (Karsten) 242. Seitliche Solfataren der Vulcane von Chili (Domeyko) 282. Saure Wässer aus den Vulkanen der Cordilleren (Boussingault) 282. Zustand des Schwefels in natürlichen Wässern (Filhol) 330. Regenmenge u. Ammoniak-Salpetersäuregehalt derselben etc. (Bechi) 367. Fumarolen v. Nisyros (Gorceix) 406. Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens (Fresenius) 438. Prüfung d. Wassers artesischer Brunnen (Gérardin) 470. Schwefelhaltiges Mineralwasser (Garrigou) 601. Rockbridge Alaunquellen (Hardin) 647. Schwefelverbindung in Mineralwässern der Pyrenäen (Filhol) 647. Mineralwässer (Wreden u. Fuchs) 662. Salzsoolen aus der Krim (Gustavson) 754. Seewasser-Eis (Buchanan) 769. Wasser aus dem Aralsee (Pratz) 776.

Luft, Gase etc.

Atmosphärischer Staub (Tissandier) 813.

Meteoriten.

Meteoreisen v. Howard (Smith) 8. Meteorsteinfall von Orvinio im Aug. 1872 (Keller) 8. Zur Geschichte der Meteoriten (Berthelot) 40. Schwefeleisen in d. Meteoriten (Meunier) 301. Kosmischer Staub (Nordenskiöld) 330. Vanadium in Meteoriten (Apjohn) 432. Gediegenes Eisen im Basaltgange von Ovifak (Nauckhoff) 448. Eisenmeteorit (Goebel) 742. Krystallgefüge des Meteoreisens (Tschermak) 808. Meteorite von Orvinio und Chantonnay 809.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien, Apparate.

Allgemeines.

Chromsaures Kalkkali als Indicator bei der Mohr'schen Chlorbestimm.-Methode (Stolba) 122. Bürettenverschluss (Mylius) 150. Behandlung von Lackmus (Mohr) 183. Reagenspapiere (Mohr) 183. Blaue Molybdänsäurelösung als Reagens (Maschke) 197. Best. des Stärkemehlgehaltes d. Kartoffelstärke (Cloez) 233. Reagenspapier für Harnstoff (Musculus) 234. Titerstellung d. Chamäleonlösung (Berthelot) 266. Apparat zur Trockensubstanzbestimmung (Weiske) 267. Verhalten der Chlor-, Brom- und Jodsalze und des Ammoniaks hinsichtl. der Guajak-Kupfer-Reaction (Schaer) 345. Zerlegung gewisser Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffsäure (Rammelsberg) 362. Analyse gewisser Metalllegirungen (Lockyer u. Roberts) 362. Analyse krystallinischer Gesteine (v. Gerichten) 376. Absorptiometrie (Setschenow) 395. Best. der Alkalien in Aschen (Bunge) 406. Lackmusextract (Martenson) 406. Lackmus (Rochleder u. Skraup) 424. Ermittlung freier Mineralsäuren (Mohr) 426. Brucin-Salpetersäurereaction (Vogel) 427. Kalkwasser als acidimetrisches Reagens (Pavesi u. Rotondi) 457. Filtration v. Schwefel suspendirt enthaltenden Flüssigkeiten (Pfl.) 457. Verwendung des Broms in der chem. Analyse (Reichardt) 502. Auffindung freier Säuren (Rabuteau) 537. Bestimmung d. Metalle oder Oxyde (Maumené) 569. Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure (Nicholson) 569. Kohlenstoffgehalt eines Eisendrahtes bei der Titerstellung der Chamäleonlösung (Irby) 662. Einwirkung von Reagentien auf Farbstoffe (Bibanow) 700. Wasserbest. in hygroskopischen organischen Substanzen (Gawalovski) 727. Brom z. Analyse (Vulpius) 792.

Elementar-, Gas- und Wasseranalyse.

Prüfung des Wassers (Reichardt) 25. Technisch-chemische Gasanalyse (Mohr) 41. Elementaranalyse durch Reduction (Cretier) 345. Elementaranalyse v. Kohlenwasserstoff. (Besana) 361. Elementaranalyse mit chromsaurem Kali (Johnson u. Hawes) 439. Apparte zur Gasanalyse (Hinman) 695.
Trinkwasseranalyse (Husemann) 170. Chem. Wasseruntersuchung (Kämmerer) 185. Nachweis von Blei im Wasser (Mayençon u. Bergeret) 235. Chemische Wasseruntersuchung (Kämmerer) 235. Trinkwasseruntersuchung (Schneider) 315. Best. der Nitrate in Trinkwässern (Donkin) 511. Unters. von Wasser aus dem Canal von Suez (Durand-Claye) 759. Unters. von Trinkwasser (Böttger) 824.

Analyse organ. Verbindungen.

Metalloide.

Best. d. Schwefelwasserstoffes in Mineralwässern (Land) 25. Best. der Selensäure (Pettersson)

42. Best. der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes mit Jod (Mohr) 42. Maassanalyse der Schwefelsäure und d. Chlors (Bohlig) 149. Schwefelbestimmung in Mineralkohlen und Coaks (Eschka) 301. Prüfung des durch Wasserstoff reducirten Eisens auf Schwefel (Crolas) 314. Best. des Schwefels im Roheisen (Fresenius) 362. Prüfung des Wassers artesischer Brunnen auf Sauerstoff (Gérardin) 470. Nachweis der selenigen u. tellurigen Säure (Hilger) 536. Bestimmung von Schwefelwasserstoff u. schwefliger Säure (Schlagdenhauffen) 569. Bestimmung von Ozon (Tommasi) 601. Bestimmung d. Schwefels (Garrigou) 601. Best. des Schwefels in Kohle u. Coaks (Stock) 759. Ozonbestimmung der Luft (v. Pettenkofer) 823.

Best. des Chlors und der Alkalien (von Adlerskron) 197. Best. von Thonerde und Eisen in den Phosphaten (Esilmann) 266. Best. des Chlors der Silberlösung (Leeds) 345. Best. von Jod neben Chlor (Rammelsberg) 361.

Bestimmung d. Chlorkalkes (Schmidt u. Bennewitz) 9. Bestimmung d. unterchlorigen Säure neben Chlor (Wolters) 9. Maassanalyse der Schwefelsäure und des Chlors (Bohlig) 149. Best. des Chlors (Lunge) 267.

Jodbest. durch Fällung (Mohr) 184. Trennung von Jodsäure und Ueberjodsäure (Kämmerer) 197. Nachweis von Jodsäure (Pollacci) 266.

Nachweis von Cyan in Brom (Phipson) 662.

Best. des Stickstoffes im Chilisalpeter (Abesser und Märker) 41. Auffindung der salpetrigen Säure in natürlichen Wässern (Fresenius) 282. Prüfung auf Salpetersäure (Bolas) 283. Best. des Arsens und Antimons (Houzeau) 302. Phosphorsäurebest. (Heintz) 345. Best. des Arsens (Wood) 361. Analyse von Antimon (Sadtler) 362.

Stickstoffbestimmung in Albuminaten nach der Will-Varrentrapp'schen Methode (Kreusler; Ritthausen) 10. Best. d. Salpeters. (Fischer) 727.

Untersuchung über die verschiedenen Methoden der Phosphorsäurebestimmung (Abesser, Jani und Märker) 11. Phosphorsaures Chromoxyd (Kämmerer) 186. Best. der Phosphorsäure (Jean) 375. Prüfung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff (Sarrazin) 426. Nachweis der Verbindungen von Phosphorsäure u. Oxalsäure (Hilger) 601.

Prüfung des sublimirten Schwefels auf Arsen (Hager) 376. Qualitative Best. des Arsens (Mayençon und Bergeret) 536.

Best. d. Kohlensäure (Vibrans) 791. Erkennung des in Rothweinen enthaltenen Farbstoffes (Mellies) 825.

Best. von Kohlenstoff im Roheisen (Piesse) 267. Eggertz'sche Kohlenstoffprobe (v. Ehrenwerth) 406.

Auffindung des Bors (Kämmerer) 184.

Destillationsmethode zur Bestimmung d. Kieselsäure (Flight) 12. Best. von Silicium im Roheisen (Piesse) 267.

Nachweis von Blausäure (Selmi) 267.

Metalle.

Prüfung d. Bromkaliums (Hager) 25. Nachweis von kohlens. Natron in kohlens. Kali (Terreil) 122. Best. des Chlors und der Alkalien (v. Adlerskron) 197. Prüfung d. Jodkaliums (Biltz) 232. Best. des Thalliums (Phipson) 285. Best. von Aetznatron (Siegwart) 302. Antimonchlorid als Reagens für Cäsiumsalze (Godefroy) 314. Best. des Lithions (Truchot) 314. Best. von Kali und Natron (Maxwell-Lyte) 345. Best. der Alkalien in Aschen (Bunge) 406. Best. der Alkalimetalle (Menschutkin) 427. Analyse von Gemengen von Mono- und Dicarbonaten der Alkalien (Mebus) 554. Ueberführung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle (Phillips) 601. Jodkalium (Biltz) 662. Best. d. Kaliums (Krause 792.

Trennung d. Bariums von Strontium u Calcium (Kämmerer) 186. Best. des Kalks in meteorischen Wässern (Marié-Davy) 314. Analysen von Baryt, Strontian und Kalk (Sadtler) 362. Trennung des Bariums v. Strontium, Calcium und Magnesium (Frerichs) 439. Trennung v. Calcium und Magnesium (Sonnstadt) 569.

Bestimmung d. Chlorkalkes (Schmidt u. Bennewitz) 9. Best. v. Calcium im Roheisen (Piesse) 267.

Prüfung der schwefels. Magnesia auf Alkalisalze (Biltz) 104.

Best. von Aluminium im Roheisen (Piesse) 267. Analysen einiger Ackererden (Strehl) 267. Best. der Thonerde (Mc. Ivor) 362. Best. des Thones in der Ackererde (Schlösing) 377. Bestimmung der Thonerde (Reichardt) 601.

Verhalten der Eisensalze zu Pyrogallussäure (Jaquemin) 27. Colorimetrische Probe auf Mangangehalt des Stahles, Eisens u. d. Erze (Koppmayer) 138. Phosphors. Chromoxyd (Kämmerer) 186. Best. v. Mangan im Roheisen (Piesse) 267. Best. von Mangau im Spiegeleisen (Pary) 303. Best. des Mangans im Spiegeleisen (Willis) 345. Best. des Schwefels im Roheisen (Fresenius) 362. Best. des Eisens in Nickelsalzen (Böttger) 407. Bestimmung von Eisenoxydul (Early) 710. Best. der Chromsäure (Fleischer) 742.

Prüfung der Zinnerze (Hartl) 197. Titriren des Zinnsalzes (Goppelsröder u Trechsel) 792.

Prüfung des chroms. Bleis (Löwe) 27. Unters. des chroms. Bleioxydes (Wittstein) 42. Trennung des Kupfers von Zink (Vogel und Kalvoda) 104. Silbertiegelprobe (Richter und Hübner) 150. Analyse d. Bleiglanzes (Löwe) 169. Erkennung d. Molybdänsäure (Maschke) 198. Best. d. Wismuths (Buisson u. Ferray) 232. Nachweis v. Blei im Wasser (Mayençon und Bergeret) 235. Analyse der Bleizuckerarten (Fresenius) 345. Analyse von Blei (Sadtler) 362. Trennung von Blei und Wismuth (Vogel) 362. Best. des Silbers (Vohard) 407. Analyse des Kupfers (Hampe) 536. Maassanalytische Bestimmung des Kupfers (Lagrange) 695.

Analyse organ. Verbindungen.

Allgemeines.

Phosphorsäure a. Reagens auf Alkaloide (Nowak und Kratschmer) 27. Best. der Cellulose (König) 27. Traubenzuckerbestimmung(Mohr) 44. Nachweis organischer Stoffe (Vohl) 315. Nitroprussidnatrium als Reagens auf Alkalinität (Filhol) 330. Reaction der Gerbsäure (Procter) 346. Reactionsschema für Alkaloide (Brunner) 377. Erkennung der Baumwolle in leinenen Geweben (Böttger) 379. Trennung d. Verdauungsfermente (Paschutin) 379. Milchuntersuchung (Merklen) 379. Alkaloide in Leichentheilen (Schwanert) 759.

Stickstoffbestimmung in Albuminaten nach der Will-Varrentrapp'schen Methode (Kreusler, Ritthausen) 10. Prüfung des Opiums auf Morphin (Arnoldi) 54. Quantitätische Jodbestimmungen im Urin (Hilger) 73. Anthracenbestimmung (Luck) 105. Prüfung des ätherischen Senföles (Hager) 106. Methode der Weinanalyse (Ulbricht) 122. Prüfung des Harns auf Eiweiss und Zucker (Siebold) 169. Best. mineral. Bestandtheile im Safte d. Runkelrüben (Borodulin) 170. Unterscheidnng von Kreosot und Carbolsäure (Read) 170. Mehluntersuchung (Diez) 170. Nachweis der Verfälschung des Thees (Alban) 170. Nachweis der Blausäure im Blute (v. Schroff) 198. Best. des Tannins (Terreil) 267. Bestimmung des Acetylens (Blochmann) 283. Best. von Jod im Harn (Hilger) 302. Best. der Gerbsäure (Estcourt) 303. Best. des Alkohols in d. Weinen (Duclaux) 303. Best. d. Traubenzuckers (Macagno) 314. Nachweis fremder Bitterstoffe im Biere (Dragendorff) 314 Best. des Weinfarbstoffes (Grassi) 315. Best. der Gerbsäure (Schmidt, Prud'homme) 315. Best. des Gerbstoffes (Maçagno) 315. Best. des Alkohols im Wasser (Salleron) 330. Best. d. Harnstoffes (Magnier) 346. Best. von Pepsin (Grützner) 346. Best. d. Gerbstoffes (Pavesi und Rotondi) 362. Nachweis v. Aloe (Bach) 377. Best. des Zuckers (Weiss) 395. Prüfung des Chinins auf Morphin (Frederking) 408. Prüfung des Pfeffermünzöles (Flückiger) 428. Nachweis von Morphin neben Chinin (Jassoy) 439. Auffindung des Kreatins (Engel) 457. Best. des Paratoluidins (Lorenz) 457. Nachweis von Zimmtsäure im chines. Thee (Weppen) 500. Harnstoffbestimmung (Bunge) 537 Analyse d. holzessigsauren Kalke (Fresenius) 537. Reaction auf Narceïn (Vogel) 555. Bestimmung d. Gerbstoffes in d. Weinen (Maumené) 569. Nachweis von Veratrin und Morphin (Weppen) 603. Bestimmung von Weinsäure und Citronensäure (Fleischer) 603. Harnstoff im Harne zu bestimmen (Russell u. West) 603. Bestimmung von Mineralsäuren in Essig (Strohl) 616. Bestimmung d. Tannins (Muentz und Ramspacher) 617. Nachweis des Chloroforms (Rennard) 662. Prüfung v. Blutflecken (Mialhe, Mayet, Lefort u. Cornil) 663. Prüfung des Pfeffermünzöles mit Jod (Calmberg) 663. Chinin im Harn (Vitali) 663. Prüfung des rohen Anthracens (Lucas) 727. Ausscheidung des Morphiums bei toxikolog. Analysen (Guhl) 742. Harnstoffbest. mittels unterbromigs. Natrons (Schleich) 742. Best. der Weinsäure (Fleischer) 742. Nachweis des Atropins (Calmberg) 792. Trennung d. Essigsäure von Ameisensäure (Hager) 824. Nachweis v. Traubenzucker in Rohrzuckerlösungen (Braun) 825.

Technische Analyse.

Ermittelung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeiste (Krell) 73. Unters. der Runkelrübe auf Traubenzucker (Krause) 105. Best. des theoretischen Rendements der Rohzucker (Scheibler) 138. Unters. gefärbter Stoffe auf die Hauptfarben (Fohl) 191. Prüfung des Glycerins (Champion u. Pellet) 232. Best. des Extractgehaltes des Malzes (Weiss) 285. Analyse der Ackererden (Knop) 303. Prüfung d. Storax auf Terpentine (Hager) 378. Best. des Cyankaliums in Silberbädern (Wittstein) 394. Verfälschtes Leinmehl (Vigener) 428. Bestimmung des Alauns im Brode (Dupré) 569. Wasser in Paraffinrückständen und Rohparaffinen (Bell) 617. Fuchsin, Safranin und rothes Corallin 637. Anthracene (Luck) 695. Zuckerbest. der Rüben (Heintz) 727. Butteruntersuchgn. (Hager) 749. Nachweis von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Maschinenölen (Burstyn) 824.

VIII. Technische Chemie.

Allgemeines, Apparate, Maschinen.

Kalköfen mit Gasfeuerung (Hodek) 776. Apparate für d. chem. Grossindustrie (Stingl) 776. Wasserpumpenerfindung (Rühlmann) 826.

Metalloide.

Sicilian. Schwefelindustrie (Parodi) 346. Concentration d. Schwefelsäure (Faure u. Kessler) 379. Salpetersäureverlust bei der Fabrication engl. Schwefelsäure (Hasenbach) 408. Antimongewinnung und Schmelzung in Canada (Wendt) 439. Quellen des Schwefels (Bauer) 439. Reinigung der Schwefelsäure von Arsen (Bode) 555.

Gewinnung des Schwefels aus seinen Erzen (Pirckhey) 630. Darstellung des Vitriolöles (Jahn) 648. Schwefelgewinnung (Sestini) 665. Schwefelsäureconcentration (Bode) 679. Chemische Functionen des Glover-Thurmes der Schwefelsäure-Fabriken (Vorster) 713.

Stickoxyd zur Regeneration des Mangansuper-

oxydes aus d. Manganlaugen (Kuhlmann) 94. Dracon's Chlorbereitung (Hasenclever) 236.
Jod bei der Fabrication v. Superphosphat (Thibault) 648.
Absorption des Gypses durch Knochenkohle (Anthon) 648.

Alkalien, Glas, Salze.

Fällung der Kochsalzlösung durch Ammoniumdicarbonat (Vogel) 98. Producte der franz. Sodafabrication (Beilstein) 106. Ammoniaksodaprocess (Bauer) 274. Ammoniaksodaproc. (Günsberg) 370. Processe zur Fabrication v. Soda (Vincent) 569. Fabrication von Soda (Young) 665. Sodafabrication (Lunge) 826.
Email cloisonné u. champ-levé (Elkington) 176. Beinglas (Fischer) 186. Fabricat. d. Fensterglases (Wisthoff) 283. Insolation u. Entglasung des Glases (Bontemps) 292. Krystallisation des Glases (Peligot) 497. Kupferrubin (Ebell) 648. Glasindustrie (Hagemann und Jörgensen) 679. Oxyde des Mangans (Guhrauer) 680.
Gewinnung des Natron- oder Chilisalpeters (Langbein) 55. Peruanischer Natronsalpeter 144. Alaunfabrication (Kurtz) 199. Schweflige Säure zur Bereitung von Superphosphaten (Pavesi und Rotondi) 439. Phosphorsaurer Kalk bei der Leimfabrication (Vogel) 439. Glimmer (Schnauss) 489. Erhärtung d. Gypses (Landrin) 648.

Metallurgie. Allgemeines.

Danks' rotirende Puddelöfen 75. Berg- u. Hüttenwerksbetrieb auf dem Westabhange d. Felsengebirges (Burkart) 76. Einfluss des Aschengehaltes der Coakes auf den Hohofenbetrieb (Ringel) 76. Krigar's Cupolofen (Thielemann) 76. Chemikalien u. Droguen (Gehe u. Co.) 77. Rotirende Puddelöfen von Sellers und Ehrenwerth (Kerpely) 86. Bergwerksproduction v. Neu-Südwales (Burkart) 86. Einfluss eines Chlorgehaltes auf die Eigenschaften gewisser Metalle (Künzel) 87. Grösstmögliche Verwerthung von Kupferkiesen (Leithner) 87. Muffelöfen (Exeli) 139. Construction der Wasserformen für Hohöfen (Büttgenbach) 139. Grösse der Hohofengichten (Ringel) 151. Normal-Münsplatten d. engl. Münze (Roberts) 283. Kupferbergbau in Böhmen (Grimm) 346. Röstöfen zur Schwefelkiesverbrennung (Bode) 346. Hohofenexplosionen (Acheson) 768.

Eisen.

Ermittelung der relativen Schmelzpunkte verschiedener Eisensorten (Schott) 32. Mechanisches Puddeln nach Danks (Bodmer) 303. Mechanisches Puddeln (Tunner) 489.
Fortschritte in der Eisenhüttenindustrie (Kupelwieser) 321. Erzeugung des Bessemer Roheisens und seine Umwandlung in Stahl (Janoyer) 555. Fortschritte der Roheisenerzeugung (Hupfeld) 555. Eisenschwamm 640.
Zufällige Resultate von Danks' Puddelverfahren (Drown) 107. Puddeln im Danksofen (Lasserre) 153. Swain's Cupolof n 199. Schmiedeeisenerzeugung (Kerpely) 711. Hämmerbarer Guss 784. Darst. von schmiedbarem Eisen u. Stahl (Kazetl) 827.
Anwendung von Silicium beim Bessemern (Terhune) 87. Bochumer Gusstahlfabrik 144. Bessemer- und Martin-Stahlfabrication in Deutschl. (Hupfeld) 151. Bessemer-Apparate (Janoyer, Rochussen u. Daelen) 155. Wärmeentwicklung im Bessemer-Process (Akerman) 199. Erzeugung des Bessemer-Roheisens und seine Umwandlung in Stahl (Janoyer) 199. Bessemer-Apparat (Janoyer) 346. Grosse Production von Bessemer-Stahl 512. Restitution des verbrannten Stahles (Davies) 570. Gusstahlproduction u. Verwendung (Tunner) 630. Fabrication von Stahl (Siemens) 655. Stahlerzeugung (Kerpely) 711.

Uebrige unedle Metalle.

Metallurgie des Kupfers (Hampe) 379.
Oberschlesische Zinkindustrie und Zinkproduction der Welt (Schneider) 76. Blendeaufbereitungen (Blömcke) 379.
Fabrication der Mennige (Percy u. Wagner) 55. Bleischmelzen in Nevada u. Utah (Hahn) 76. Pattinsoniren u. Raffiniren des Bleies (Rozan) 87. Pateraprocess 155. Winnamuck-Bleihütte in Utah (Daggett) 199. Bleiaufbereitungen (Blömcke) 379. Wismuthhaltige Bleie zur Bleiweissfabrication (Hampe) 379. Raffinirung u. Entsilberung d. Bleies durch Wasserdampf 636.
Hunt- u. Douglas-Kupferprocess (Siemens) 170.
Nickelgrube (Wimmer) 87. Patera's Queckailberofen (Küstel) 199. Metallurgie des Wismuths (Valenciennes) 283.

Edle Metalle.

Amalgamation in Chili (Fonseca) 76. Amalgamation der Silbererze (Prime) 346.
Crosby's Amalgamationsmethode für Golderze (Stetefeldt) 87. Goldgewinnung in Finnland 160. Putzpulver für echte Goldwaaren 208. Goldvorkommen u. Gewinnung in Neuseeland (Wolff) 827.
Platinfabricate 176.

Verarbeitung der Metalle.

Fortschritte in der Galvanoplastik (Volger) 76. Härten des Stahles (Garman u. Siegfried) 76. Löthen des Aluminiums (Bablon) 76. Bau- u. Ornamentguss in Eisen (Schott) 86. Verarbeitung von Weissblechabfällen (Künzel) 155. Die z. Prägen der Goldmünzen verwendeten Legirungen (Peligot) 555. Gold- und Violetbronze (Schnitzler) 637. Goldhaltige Legirungen (Skey) 648. Aetzen von Eisen u. Stahl (Kick) 672. Galvanoplastik auf der Wiener Ausstellung (Meidinger) 680. Vernickelung (Böttger) 803. Galvan. Verkupferung gusseiserner Walzen (Schlumberger) 827.

Thonwaaren, Cemente, Baumaterialien, Kitte.

Steinzeug (Salvétat) 776.

Porcellan- u. Majolikafabrik Ginori (Jugler) 86. Verwendung d. Wasserglases in der Bautechnik (Feichtinger) 74. Untersuchung eines gelben und rothen Ziegellehmes (Bischof) 139. Feuerfeste Thone auf der Wiener Ausstellung (Bischof) 139.
Kitt zur Befestigung des Kautschuks auf Metall 207. Kitt für Marmor u. Alabaster 815.
Dinasziegel (Wiborgh) 86.

Zuckerfabrication.

Einfluss des Rübengummis auf die Praxis der Rübenzuckerfabrication (Scheibler) 77. Phosphorsaures Ammoniak und Barythydrat zur Reinigung des Zuckers (Lagrange) 88. Rübenzuckerindustrie (Wrede) 155. Reinigung von Zuckersäften (Margueritte) 200. Phosphors. zur Entkalkung der Zuckersäfte (Scheibler) 200. Einw. von Mineralsäuren auf Zucker (Feltz) 200. Presslinge aus der Zuckerfabrik von Poizot (Gawalovski) 400. Melassenbildung (Anthon) 440. Rothe Dämpfe (Maumené) 648. Pressen zum Auspressen des Rübenbreies (Baudet u. Boire) 665. Reinigung d. Zuckersäfte (Misiagiewicz) 793.

Producte der Gährung.

Branntweinbrennerei.

Maischbrennapparat (Stammer) 107. Maischverfahren f. Spiritusbrennereien (Hollefreund) 139. Brennereiprocess (Schulze und Marcka) 649. Alkohol aus Traubenzucker, Rohrzucker und Stärke (Friedländer) 651. Universal-Maisch-, Verzuckerungs- und Kühlapparat für Spiritusfabriken (Hollefreund) 665. Verdünnung des Weingeistes (Becquerel) 750.
Schnellessigfabrication (Pfund) 201.

Weinbereitung.

Analysen verschiedener französischer und spanischer Weine (Mène) 537. Kaolin (Hoff) 555. Wein (Duclaux) 629. Untersuchung d. Weine (Jacquemin) 652. Italienische Weine (Sestini, del Dorce, Baldi) 678. Rothwein (Scheits) 710.

Bierbrauerei.

Neues Brauverfahren, um das Bier vor Verderbniss zu schützen (Pasteur) 13. Schädliche Wirkung von Zinkdächern und Dampfabzugsröhren von Zink in der Bierbrauerei (Nessler) 187. Pasteurisiren des Bieres (Lintner) 200. Erzeugung von Presshefe (Divis) 288. Analyse von Bier und Malz (Mène) 220.

Nahrungsmittel.

Prüfung von gekochtem Kaffee auf Zusatz von Cicborien 64. Salzen oder Nichtsalzen der Butter (Martini) 79. Anwendungen d. Fleischextractrückstände (Vogel) 96. Räuchern von Fleischwaaren und Aufbewahren geräucherter Nahrungsmittel (Nessler) 126. Conservirung von Nahrungsmitteln (Sharples) 132. Fleischextract auf der Wiener-Ausstellung (Ott) 133. Condensirte Milch auf d. Wiener Ausstellung (Ott) 133. Analyse ital. Weine (Dal Sie) 368. Milchextract (Thiel) 487. Kunstbutter (Bondel) 555. Milch (Horsley) 569. Conservirte Fleische (Ogilvie) 569. Rindfleischsorten (Mène) 630. Parmesan-Käse 652. Conservation von frischem Fleische (Poggiale) 665. Canditen (Ballo) 726. Conservirung v. Fleisch (Krönig) 768.

Färberei.

Allgemeines, Beizmittel.

Durchsieben der Farben für den Zeugdruck (Rosenstiehl) 77. Colorie der Wolle und Baumwolle (Kielmeyer) 216. Gummi zum Appretiren (Laffitte) 236. Infusorienerde geg. Anilinfarbstoffe (Böttger) 396. Chromsäure und Seide (Pacquemin) 652. Türkischrothfärberei (Romegialli) 665. Chromoxyd-Beize (Gros-Renaud) 680. Essigsalpeters. Chromoxyd (Gros-Renaud) 680. Neue Farbstoffe (Witt, Croissant und Bretonnière) 794. 797.

Theerfarbstoffe.

Sulphosäure des Diphenylamins zum Färben (Girard) 28. Anilinfarben auf der Wiener Ausst. (Kopp) 28. Naphtalin in der Farbentechnik (Ballo) 201. Anilinfarben 288. Naphtalinroth (Hofmann) 357. Verdrängung des Krapps durch das künstliche Alizarin 368. Anilinschwarz (Kruis) 409. Phenolfarbstoffe (Liebermann) 503. Darstellung von künstlichem Alizarin im Grossen (Ott) 630. Erkennung der Steinkohlenfarbst. (Goldschmidt) 637. Farbstoffe aus aromatischen Oxydverbindungen u. salpetriger Säure (Liebermann) 660. Fuchsin (Jegel) 827.

Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Türkischrothfärberei (Jenny) 347. Verfälschungen d. Orseille (Hock) 575. Farbstoffe des Krapps (Rosenstiehl) 691. Rothes Sandelholz 704. Färberei indigblauer Küpenwaare (Leuchs) 736.

Bleichen.

Abnahme der Bleichkraft des Chlorkalkes (Pattinson) 408. Bleichmethoden (Brackebusch) 752.

Mineralfarben.

Verbessern von altgewordenem Zinkweiss (Speidel) 80. Aegyptisches Blau (de Fontenay) 292. Ultramarinverbindungen (Scheffer) 416. Entschwefelung d. Zinnobers (Heumann) 418. Veränderung d. Zinnobers durch Licht (Heumann) 418. Egyptisches Blau (De Fontenay) 656. Chromgrün (Köthe) 738.

Anstrichfarben, Lacke.

Kautschuk-Graphit-Anstrich 304. Ueberzug v. Karten u. s. w. mit einer unlöslichen Leimschicht 471. Wetterfeste Zinkanstriche (Puscher) 471.

Bereitung einer Kautschuklösung 16. Bestandtheile d. sog. Goldlackes für Leder (Böttger) 320.

Photographie.

Photocopirverfahren (Benneder) 107. Photochemische Untersuchungen (Merget) 110. Herstellung weicher u. brillanter Photographien (Engelmann) 112. Empfindlichmachen des Gelatinepapiers 206. Neues photographisches Druckverfahren (Woodbury) 236. Photogr. Abdrücke in Platin, Iridium etc. (Willis) 283. Trockenplatten (Angerer) 284. Photogr. Verfahren mit Collodion (de Constant) 284. Astronomische Photographie (Schultz-Sellack) 347. Trockenverfahren (Krone) 349. Herstellung positiver Bilder auf Glas (Obernetter) 491. Glaswolle zum Filtriren von Silberbädern (Schnauss) 502. Haltbares gesilbertes Papier 544. Trockenverfahren (Lea) 631. Lampertypie (Liesegang) 631. Papyrotypie (Abney) 696. Ferrotypie (von Monckhoven) 710. Ausscheidung von Gold aus goldarmen Bädern (Böttger) 803.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Harzgewinnung (Flückiger) 76. Umwandlung d. Anthracitstaubkohle in künstliches Brennmaterial (Loiseau) 76. Westphälischer Steinkohlenbergbau im J. 1872. 128. Holzverkohlung im geschlossenen Raume (v. Reichenbach) 171. Wärmeeffect und Classification d. Steinkohlen (Gruner) 201. Kohlen vom Cap Breton (How) 360. Russische Kohlen (Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus) 360. Entwerthung der Steinkohlen durch Lagerung im Freien 512. Heizkraft und Classification der Steinkohle (Gruner) 555. Holzkohlen-Briquettes (Weber) 638. Heizkraft und Classification der Steinkohle (Gruner) 680.

Kohleproducte.

Aufbereitung und Vercoakung der Steinkohle (Pernolet) 76. Technisch-chemische Producte aus dem Steinkohlentheer 155.

Heizung.

Ventilirender Kaminofen (Galton) 171. Ersparniss an Brennmaterial (Charpentier) 283. Füllofen (Kammerer) 346. Darst. von Heizgas (Siemens) 800.

Beleuchtung.

Condensation v. in Gasen enthaltenen Dämpfen (Colladon) 88. Verarbeitung der in den Gasanstalten ausgenutzten Laming'schen Masse 96. Argand'sche Gasbrenner zur Strassenbeleuchtung (Charbon) 156. Maschine zur Bereitung von Leuchtgas (Fogarty) 201.

Eisenoxyd zur Reinigung von Leuchtgas (Harcourt und Fison) 155. Fabricationsprocesse von Gas (Wills) 286. Gasgenerator (Thum) 397. Analyse eines Leuchtgases (Hilger) 440. Unters. v. Gaswässern aus Gasanstalten (Gerlach) 440. Sulphate bei Gasflammen (Priwoznik) 679. Reinigen des Leuchtgases (Grahn) 711.

Zünd- und Sprengstoffe.

Versuche mit Lithofracteur (Burkart) 76. Wirkung des Dynamits (Ricqlès) 155. Zündhölzchenindustrie (Gintl) 216. Zur Geschichte der Feuerzeuge (Dammer) 284. Schiesswolle (Böttger) 346. Best. der Intensität explosiver Mischungen (Chabrie) 346. Geschichte des Dynamit (Burkart) 408. Pulverkohle (Welti) 648. Sprengöl (Hess) 727.

Fette.

Anwendung der Seife in der Textilindustrie (Vohl) 28. Fettwaren auf der Wiener Ausst. (Schwarz) 28. Verwerthung der in d. Textilindustrie abfallenden ausgenutzten Seifen-, resp. öl- und fettsäurehaltigen Abflusswässer (Vohl) 62. Emulsion der Butter (Schischkoff) 343. Fabrication der Stearinsäure (Heeren) 488. Neutralfettgehalt der Fettsäuregemische (Birnbaum) 742. Apparat z. Talgausschmelzen (Lockwood u. Everett) 742.

Faserstoffe.

Wolle und Seide.

Anwendung d. Seife in d. Textilindustrie (Vohl) 28. Rösten des Flachses (Friedländer) 155. Alkalien auf Baumwolle und Flachs (Jeanmaire) 207. Chemische Reinigung der Wolle (Duclaux, Lechartier u. Baulin) 555. Unterscheidung d. Fasern neuseeländischen Flachses von denen des Hanfes (Vitzebert) 570. Alkalien auf Baumwolle und Flachs (Jeanmaire) 639. Gespinnstfaserstoffe (Wiessner) 680.

Papier.

Rohmaterialien f. d. Papierfabrication (Twerdy) 63. Darstellung v. Holzstoff auf chem. Wege (Lee) 155. Wasserdichtes Seidenpapier (Jacobsen) 288. Chromgelb und Chromorange zum Färben von Papierstoff (Faudel) 711.

Verschiedenes.

Fleckenreinigung.

Chemisch-trockene Wäsche (Vohl) 665.

Diverse technische Notizen.

Fabrication von Steinen aus Hohofenschlacken (Tunner) 55. Asphaltiren (Macadamisiren) der Strassen 64. Löthen von platinirten Gläsern (Röntgen) 76. Kohle als Enthaarungsmittel (Andersen) 95. Reinigung des Dampfkesselspeisewassers (Weinling) 237. Conservirung des Holzes (Hatzfeld) 284. Abstammung und Gewinnung des Kautschuks 286. Kitt zum Zusammenlöthen lederner Maschinenriemen 304. Lösungsmittel f. Gutta-Percha (Böttger) 312. Bleichen des Schellacks 352. Carbolsäure zum Conserviren v. Häuten u. Knochen 368. Räucherpatronen zur Vertilgung von Feldmäusen (Grauer) 384. Kesselsteine und Kesselspeisewass. (Fischer) 396. Neues Klebe-

mittel (Hess) 471. Carbolsäure zur Conservirung der Hölzer (Boucherie) 503. Reinigen von Glasgeräthen in Laboratorien (Walz) 511. Peruanisches Salpetermonopol 512. Wasserstoffsuperoxyd als Cosmeticum (v. Schrötter) 569. Dendritische Flecke auf Papier (Adrian) 569. Neues Klebemittel (Wagner) 632. Kitt zur Befestigung des Kautschuks auf Metall 639. Austrocknen v. Neubauten 656. Wassergehalt der Wände (Glässgen) 690. Rothe Tinte zum Zeichnen d. Wäsche (Wegler) 728. Anwendung v. Eisenhohofenschlack. (Bodmer) 798.

Statistisches.

Bergwerks- und Salinenproduction Preussens im Jahre 1872 151. Hüttenproduction Preussens 155. Braunkohlenindustrie von Halle u. Umgegend (Albrecht) 160. Berg-, Hütten- und Salzwerkproduction Englands im Jahre 1872 (Burkart) 216. Production von Steinkohlen, Braunkohlen und Eisenerzen im Jahre 1872 219. Kohlenreichthum d. Vereinigten Staaten (Sheafer) 282. Kohlenproduction Englands im J. 1872 336. Kohlenproduction Deutschlands 1862—71 336. Deutschlands Stahlproduction 832.

No. 1. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Januar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Untersuchungen über das Bier: Neues Brauverfahren, um dasselbe vor Verderbniss zu schützen, von L. PASTEUR. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

R. Clausius, Ueber einen neuen *mechanischen Satz in Bezug auf stationäre Bewegungen.* (Pogg. Ann. **150**. 106.)

F. Zöllner, Ueber eine neue Methode zur *Messung anziehender u. abstossender Kräfte.* (Pogg. Ann. **150**. 131.)

Pierron de Mondesir, Ueber das *Dichtigkeitsmaximum des Wassers*, mechanische Erklärung dieser Erscheinung. Vf. betrachtet das Molekül des flüssigen Wassers als bestehend aus 4 kugelförmigen oder ellipsoidischen Atomen, welche bei Temperaturen über 4° so gegeneinander gestellt sind, dass die Verbindungslinien ihrer Centren ein Quadrat bilden. Im Ganzen finden 4 Berührungspunkte zwischen diesen Kugeln Statt. Dieselben drehen sich harmonisch, d. h. die nebeneinander gelegenen immer nach entgegengesetztem Sinne, so dass an den Berührungspunkten Bewegung immer nach gleicher Richtung stattfindet und sich die Atome folglich nicht gegenseitig hindern. Dieser Zustand bleibt bei allen Temperaturen über 4° ungeändert, d. h. die Zusammenziehung des Wassers bei Temperaturerniedrigung muss hier proportional dem Molecularvolumen des Wassers sein. Von 4° an abwärts aber beginnen die kugelförmigen Atome sich derart zu verschieben, dass die Verbindungslinien ihrer Centren nicht mehr ein Quadrat, sondern einen Rhombus bilden, bis sie endlich bei 0° noch einen fünften Berührungspunkt zwischen den beiden Kugeln dazu erhalten, welche an den Enden der kurzen Diagonale des Rhombus stehen. Das umschriebene Prisma ist dann kein quadratisches, sondern ein rhombisches mit den Winkeln 120 und 60°. In Folge der Berührung an dem fünften Punkte, bei welchem die Bewegung der beiden sich berührenden Kugeln entgegengesetzt ist, findet Erstarrung Statt und hierbei, wie die Rechnung ergiebt, eine Ausdehnung des ganzen Volumens. (C. r. **77**. 1154.)

Morin, Ueber die Mittel zur Erhaltung einer nahezu *constanten Temperatur* an einem gegebenen Orte, und zur *Mässigung der Temperatur* bewohnter Räume in den Sommermonaten. (Pol. J. **210**. 259.)

C. Decharme, Ueber *Kälteerzeugung durch Capillarität und Verdampfung.* Wenn man den Strom eines Verstäubungsapparates, der reines Wasser enthält, auf Fliesspapier bläst, welches in Schwefelkohlenstoff taucht (C.-Bl. 1873. 769), so wird die Bildung des Reifes nicht verstärkt; wenn man dagegen Schwefelkohlenstoff selbst durch den Apparat pulverisirt u. den Strom auf Papier bläst, so entsteht ein Kreis von Arborescenzen, welcher immer grösser und grösser wird. Auf eine Thermometerkugel gerichtet, bewirkt der Strahl sogleich die Bildung von Reif und bald darauf von Arborescenzen, wobei die Temperatur von +10 bis −22° sinkt. Die Arborescenzen, die man auf einer Glasplatte auf diese Weise erzeugt, haben hinreichende Beständigkeit, um mit dem Mikroskope untersucht werden zu können.

Unter den verschiedenen porösen Körpern, welche in ihrem Verhalten zu Schwefelkohlenstoff untersucht worden sind (verschiedenartige Papiere, Gewebe, Faden, Docht,

Watte, Feuerschwamm, Hollundermark, Schwamm, Asbest, Kohle etc.), zeigt die gewöhnliche Holzkohle das eigenthümlichste Verhalten. Zuerst vernimmt man ein starkes Krachen, wie wenn man die Kohle entzünden will, offenbar in Folge der starken Zusammenziehung, wodurch nicht selten die Kohle zerspringt. Dann zeigen sich die Arborescenzen nach den Gefässbündeln angeordnet, so dass sie auf den Querschnitten der Kohle concentrisch und auf den Längschnitten in parallelen Linien angeordnet sind. — Die Flüssigkeiten, welche ausser dem Schwefelkohlenstoffe ebenfalls das Phänomen auf Fliesspapier erzeugen, sind Chloroform, rectificirter Schwefeläther und Bromwasserstoffäther. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch der Chlorwasserstoffäther (welchen Vf. nicht in reinem Zustande hatte erhalten können) die Erscheinung hervorruft. Uebrigens zweifelt Vf. nicht, dass unter den zahlreichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkte niedriger als 60° liegen, noch mehrere sich finden mögen, welche eine ähnliche Kältewirkung zu erzeugen im Stande sind. Allein durch keine von den bis jetzt untersuchten haben auf Papier die Arborescenzen so rasch und mit einer solchen Intensität zur Entstehung gebracht werden können als durch den Schwefelkohlenstoff, dessen Siedepunkt (48°) gleichwohl über dem des Aethers (35,5°) liegt und dessen Dampfspannung (302 Mmtr. bei 20°) geringer ist als die des Aethers (433 Mmtr. bei 20°). Die Wirkungen auf das Thermometer mit umhülltem Quecksilbergefässe waren übrigens für die genannten Flüssigkeiten mit Ausnahme von Chloroform nahezu gleich der des Schwefelkohlenstoffes; Schwefeläther und Bromwasserstoffäther erniedrigten die Temperatur von +10° bis auf —17° oder —19°, Chloroform unter denselben Bedingungen nur bis auf —8°; gleichwohl sind die Arborescenzen, welche letzteres erzeugt, zahlreicher und schöner als die von Aether.

Was die Natur der Verästelungen betrifft, so scheinen sie in der That nur aus reinem Wasser zu bestehen. Der Schmelzpunkt des Reifes entspricht genau der Temperatur von 0°, mag er durch Schwefelkohlenstoff, durch Chloroform, durch Aether oder durch Bromwasserstoffäther erzeugt sein. Der Geschmack fehlt ganz und gar, ebenso der Geruch im Momente der Schmelzung, d. h. nach der vollständigen Verdunstung der flüchtigen Flüssigkeit, von der er während seines Wachsens immer noch durchdrungen ist. Die Dichte des durch das Schmelzen entstandenen Wassers ist gleich der des reinen Wassers. Endlich stimmt auch die Geschwindigkeit und Höhe, bis zu welcher das Schmelzproduct in Haarröhrchen und Fliesspapier emporsteigt, anscheinend mit der des Wassers überein. (C. r. **77**. 1157.)

W. v. Bezold, Ueber das Gesetz der *Farbenmischung* und die *physiologischen Grundfarben*. (Poggend. Ann. **150**. 71.)

Vignon, Ueber das *Rotationsvermögen des Mannits*. (C. r. **77**. 1191.)

E. Bichat, Ueber das *Rotationsvermögen der unterschwefligsauren Salze*. (C. r. **77**. 1189.)

Lecoq de Boisbaudran, Ueber einige *Metallspectren* (Blei, Gold, Thallium, Lithium). (C. r. **77**. 1152.)

E. Budde, Ueber die *Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor*. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **7**. 376.)

A. Roiti, Ist der *elektrische Strom ein Aetherstrom?* (Pogg. Ann. **150**. 164.)

J. C. Poggendorff, Beitrag zur näheren Kenntniss der *Elektromaschine* zweiter Art. (Pogg. Ann. **150**. 1.)

E. Mach, Ueber die *stroboskopische Bestimmung der Tonhöhe*. (Poggend. Ann. **150**. 157.)

F. G. Müller, Ueber ein neues *Tangenten-Galvanometer* und ein *Rheochord*. (Pogg. Ann. **150**. 93.)

F. Zöllner, Beschreibung und Anwendung des *Horizontalpendels*. (Poggend. Ann. **150**. 134.)

F. Zöllner, Zur *Geschichte des Horizontalpendels*. (Pogg. Ann. **150**. 140.)

Safarik, Beitrag zur *Geschichte des Horizontalpendels*. (Pogg. Ann. **150**. 150.)

Giovanni Codazza, *Luftpyrometer mit Luftcompressionsmanometer*. (Pol. J. **210**. 255.)

Oldershausen, Neue Form des *Klinkerfues'schen Gasanzünders*. Der neue Anzünder unterscheidet sich von dem Klinkerfues'schen wesentlich darin, dass er zu seiner Functionirung jedes Mal einer plötzlichen Druckerhöhung bedarf, während langsame Veränderungen im Drucke keinen Einfluss auf ihn haben, sowie darin, dass unterhalb der zu entzündenden Gasflamme noch eine zweite sogen. Zündflamme angebracht ist, welche durch die glühende Platinspirale entzündet, und sobald sie ihre Function verrichtet, durch den Mechanismus des Apparates selbstthätig wieder gelöscht wird. Der Abschluss der Hauptflamme wie der Nebenflamme ist durch Quecksilber hergestellt, dessen Niveau steigt und fällt, je nachdem ein cylinderförmiger Plungerkolben mehr oder weniger tief in denselben eingetaucht wird. Die Eintauchung des Kolbens wird durch einen Mechanismus regulirt, der je nach dem Zwecke des Apparates verschieden ist, und der entweder durch ein mit einem Schwimmer verbundenes Uhrwerk oder durch die Hand in Bewegung gesetzt wird. Bei der Strassenbeleuchtung schnellt eine plötzliche Druckvermehrung von etwa $^1/_2$" Wasser-

höhe einen Schwimmer in die Höhe, dieser löst eine Sperrklinke aus, und ein Uhrwerk setzt zwei Excenter in Bewegung, welche die Plungerkolben mehr oder weniger tief in das Quecksilber des Haupt- oder Nebenbrenners hinunterdrücken. Es werden durch diese beiden Excenter folgende Functionen verrichtet: 1. der Nebenbrenner wird geöffnet, 2. der elektrische Strom wird hergestellt, die Spirale wird zum Glühen gebracht und die Nebenflamme entzündet, 3. der Hauptbrenner wird geöffnet und die Hauptflamme entzündet sich an der Nebenflamme, 4. der Nebenbrenner wird geschlossen. Hierauf wird der Mechanismus arretirt und es bedarf nicht, wie bei KLINKERFUES, einer Druckverminderung, sondern einer zweiten plötzlichen Druckvermehrung, um ihn wieder in Gang zu setzen. Er verrichtet alsdann nur noch eine weitere Function, indem er den Hauptbrenner schliesst u. die Hauptflamme auslöscht, dann wird er wieder arretirt, er hat seinen Rundgang vollendet und bei wiederholter plötzlicher Druckvermehrung beginnt er seine Functionen aufs Neue. Für das Anzünden einzelner Beleuchtungsapparate, z. B. Lüster, ist der Mechanismus bedeutend einfacher, und er wird nicht durch einen Schwimmer, resp. durch Druckvermehrung, sondern dadurch in Bewegung gesetzt, dass man mit der Hand auf einen Knopf drückt. Auch wird hier der Quecksilberverschluss durch einen Hahn ersetzt. — Es ist nicht zu leugnen, dass die Anordnung im höchsten Grade sinnreich u. durchdacht ist, allein die Apparate sind sehr complicirt, und aus diesem Grunde dürften sie wohl kaum in der Praxis Verwendung finden. (D. Ind.-Ztg. 1873. 506.)

3. Anorganische Chemie.

W. Douglas Herman, Ueber die *Darstellung von Phosphorkrystallen*. Die Phosphorkrystalle sind auf folgende sehr einfache Weise dargestellt worden. Ein Stück Phosphor wurde in eine Glasröhre gelegt nahe dem einen Ende. Die Luft wurde mit der Sprengelschen Pumpe herausgezogen, die Röhre dann zugeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt. In einigen Stunden, zuweilen gleich nach dem Zusammenschmelzen der Röhre sah man eine Anzahl glänzender Punkte an den Wänden der Röhre und in zwei oder drei Tagen wurden deutliche Krystalle sichtbar. In einem Monate oder sechs Wochen erreichten sie einen Durchmesser von 3—5 Mmtr. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, doch werden sie gelb und verlieren die Durchsichtigkeit, wenn man sie dem Lichte aussetzt. — Eine Messung dieser Krystalle ist von **W. Story-Maskelyne** ausgeführt worden. (Tagebl. d. Nat.-Vers. zu Wiesb. 1873. 128.)

P. Truchot, Ueber den *Gehalt der atmosphärischen Luft an Ammoniak* in verschiedenen Höhen. In einer früheren Notiz (C.-Bl. 1873. 673) hat Vf. seine Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft in verschiedenen Höhen mitgetheilt und hat nun seine Untersuchungen auch auf das Ammoniak ausgedehnt. Der Ammoniakgehalt der Luft ist schon zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Forschern bestimmt worden, wobei sich ganz verschiedenartige Resultate gezeigt haben. GRÄGER fand 0,43 Mgrm. Ammoniak im C.-Mtr., KEMP 5,02, FRESENIUS 0,17, Is. PIERRE 4,53 u. 0,65 und G. VILLE noch eine weit geringere Menge. Der erstgenannte Forscher führte seine Untersuchungen bei Mühlhausen aus an vier aufeinander folgenden Regentagen des Maies 1845. er benutzte dazu 1112 Lit. Luft; der zweite untersuchte 376 Lit. Luft, welche er in einer Höhe von 300 Fuss über dem Meeresspiegel in Irland sammelte; der dritte 689,5 Lit. zu Wiesbaden während 40 Tagen der Monate August und September 1848; PIERRE experimentirte zu Caen, das erste Mal mit 2720 Lit. Luft während 118 Tagen des Winters 1851—1852, und ein zweites Mal mit 4015 Lit. in 169 Tagen vom Mai 1852 bis April 1853.

Der Hauptzweck des Vfs. war, die Veränderungen zu bestimmen, welche der Ammoniakgehalt mit der Höhe erleidet. Er verfuhr dabei ähnlich wie bei seinen Untersuchungen über die Kohlensäure und sammelte die Luft bei Clermont-Ferrand in einer Höhe von 396 Mtr. über dem Meeresspiegel, ferner auf dem Gipfel des Puy-de-Dôme 1446 Mtr. und auf dem Gipfel des Pic de Sancy 1884 Mtr. hoch. Die Versuche wurden so eingerichtet, dass man in der Zeit von 3—4 Stunden eine verhältnissmässig grosse Menge Luft (mehrere C.-Mtr.) untersuchen konnte. Zuerst wollte er die aspirirte Luft durch lange mit von Schwefelsäure durchtränktem Bimssteine gefüllte Röhren leiten, allein der Apparat arbeitete unter diesen Umständen zu langsam; so benutzte er denn das Wasser des Aspirators selbst zur Absorption, indem er es bis $^1/_{1000}$ mit Schwefelsäure ansäuerte. Durch vorläufige Versuche wurde festgestellt, dass die Ammoniakabsorption dadurch vollkommen erzielt wurde und dass sich durch die Einwirkung des sauren Wassers auf die Metalle (Blei und eine Nickellegirung) keine nachweisbaren Spuren von Ammoniak bildeten. Das Wasser war sorgfältig destillirt und die ersten Portionen entfernt, oder es wurde auch Quellwasser benutzt, dessen Ammoniakgehalt man vorher bestimmt hatte. Nachdem der Apparat 2—5 C.-Mtr. aspirirt hatte, wurde die Flüssigkeit gesammelt und das Ammoniak nach der so bequemen Methode von BOUSSINGAULT bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate.

Beobachtungsort	Datum	Zustand d. Atmosphäre	Temperat.	Baromet.-druck	Aspirirte Luftmenge	Ammon.-Menge in 1 Cmtr. Lft. b. 0° u. 0,760M.
				Mmtr.	Lit.	Mgrm.
Clermont-Ferrand	22. Aug. 1873	Bedeckt	22°	728	4320	1,23
	23. „ „	Leichter Regen	22	728	1730	2,06
	25. „ „	Sonnenschein	27	725	5100	0,93
	26. „ „	„	26	728	6600	1,40
Gipfel d. Puy-de-Dôme	27. „ „	„	21	638	3618	3,18
Clermont-Ferrand	28. „ „	„	22	728	4334	1,12
Gipfel d. Pic de Sancy	29. „ „	Nebel Wolken	6	578	2063	5,55
	6. Oct. „	Sonnenschein	11,5	608	2400	5,27
Clermont-Ferrand	8. „ „	Nebel Leicht. Reg.	11	726	1736	2,43
	9. „ „	Schön Wetter wenig bedeckt	10	727	2857	1,33
	14. „ „	Nebel	11	726	3172	2,79

Man sieht, dass, während der Ammoniakgehalt zu Clermont-Ferrand am 28. Aug. 1,12 Mgrm. betrug, er Tags zuvor auf dem Gipfel des Puy-de-Dôme 3,18 und auf dem Gipfel des Pic de Sancy 5,55 Mgrm. betragen hat. Da auf der letztgenannten Station der Gipfel des Berges während der ganzen Versuchsdauer durch Nebel oder vielmehr durch Wolken eingehüllt war, so könnte man hierin die Ursache des hohen Ammoniakgehaltes erblicken. Allein die Wiederholung des Versuches am 6. October bei schönem Wetter ergab gleichfalls 5,27 Mgrm., und man muss wohl annehmen, dass in der Region der Wolken die atmosphärische Luft mehr Ammoniak enthält als nahe am Boden. Vf. will übrigens die Versuche auch noch zu anderen Jahreszeiten wiederholen.

Was die zu Clermont-Ferrand (auf einer Terrasse 20 Mtr. über der Erdoberfläche) erhaltenen Resultate betrifft, so schwanken dieselben zwischen 0,93 u. 2,79 Mgrm., im Mittel 1,66 Mgrm. Ferner ergiebt die Tabelle, dass der Ammoniakgehalt bei regnerischem und besonders bei nebeligem Wetter höher ist als bei heiterem Himmel. Man weiss übrigens durch die Versuche von Boussingault, dass der Nebel oft grosse Ammoniakmengen enthält.

Aus diesen Versuchen, verglichen mit den früheren, geht hervor, dass, während der Kohlensäuregehalt der Luft von unten nach oben abnimmt, umgekehrt der Ammoniakgehalt mit der Höhe steigt. (C. r. 77. 1159.)

Chevreul, Einwirkung von *reinem Wasser auf verschiedene Metalle*. (C. r. 77. 1137.)

4. Organische Chemie.

H. Kolbe, *Vorläufige Mittheilung:* In der Absicht, die *Salylsäure*, deren Identität mit der Benzoësäure bekanntlich Reichenbach und Beilstein nachzuweisen versucht haben, und an deren Verschiedenheit von der Benzoësäure Vf. später selbst eine Zeit lang zweifelte, einer gründlichen neuen Untersuchung zu unterwerfen, da er neuerdings trotz der Versuche von Reichenbach u. Beilstein seine frühere Ansicht von der Isomerie der beiden Säuren glaubt aufrecht erhalten zu dürfen, hat er Versuche angestellt zur Auffindung und Vervollkommnung einer Methode, die *Salicylsäure aus Phenol u. Kohlensäure* in grösseren Mengen darzustellen als das früher von Lautemann und ihm beschriebene Verfahren liefert. Es ist dem Vf. endlich gelungen, eine neue Darstellungsmethode aufzufinden, welche Salicylsäure aus den genannten Materialien leicht und mit geringem Kostenaufwande zu gewinnen gestattet, so dass man künftig u. A. auch das Gaultheriaöl reiner u. wohlriechender, als das bekanntlich unreine natürliche Oel zu billigem Preise wird herstellen können. Vf. hat weiter gefunden, dass man aus Phenol und Kohlensäure durch kleine Abänderung des Verfahrens, welches er später beschreiben wird, statt Salicylsäure ebenso leicht die *Paraoxybenzoësäure* gewinnt, und er hofft, durch ähnliche Modificirung des Verfahrens auch noch die Oxybenzoësäure darstellen zu lernen. Nachdem er so in Besitz reichlicher Mengen von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure gelangt ist, hat er begonnen, jene beiden Säuren und ihre Derivate, so weit dieselben noch gar nicht oder unvollständig untersucht sind, zunächst speciell die Salylsäure, genauer zu studiren. Noch wird bemerkt, dass die käufliche flüssige Carbolsäure häufig sehr reich ist an dem bei ca. 192° siedenden Isokresol, welches Vf. in grosser Menge daraus gewonnen hat und eben näher untersuchen lässt, und dass er darin ausserdem ein Isophenol gefunden zu haben glaubt, welches, dem Phenol in vielen Punkten sehr ähnlich, sich mehrfach deutlich von ihm unterscheidet. Dasselbe verbindet sich bei völlig gleicher Zusammensetzung weniger leicht als das bekannte Phenol mit Basen zu löslichen Verbindungen, und ist weniger leicht zum Krystallisiren zu bringen, wogegen

die Siedetemperaturen nicht weit von einander entfernt liegen. (Journ. pr. Chem. [N. F.] 8. 41.)

R. Schmidt und **P. G. Bennewitz**, Ueber *Orthodichlorazophenol*. Azophenol konnte weder aus Ortho- noch aus Metanitrophenol (durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge) dargestellt werden; ebenso wenig gelang die Darstellung aus Amidophenol durch die oxydirende Einwirkung von Chamäleon oder anderen oxydirenden Substanzen. Nur bei Anwendung von Chlorkalklösung erhielt man ein positives Resultat. Die Vff. liessen nämlich auf salzs. Orthoamidophenol unter Anwendung gewisser (näher angegebener) Vorsichtsmassregeln Chlorkalk einwirken und erhielten nach der Gleichung

$$2(C_6H_4{}^{OH}_{NH_2}) + 4Cl_2 = {}^{C_6H_3Cl(OH)N}_{\|}{}_{C_6H_3Cl(OH)N} + 6HCl,$$

das oben erwähnte *Orthodichlorazophenol*. Die Reaction vollzieht sich quantitativ scharf: 1 Mol. Amidophenol verlangt genau 2 Mol. Chlor und zwar verläuft die Umsetzung mit einer so bemerkenswerthen Präcision und der Farbenwechsel tritt so bestimmt auf, dass die Vff. der Ueberzeugung sind, dieselbe könnte zu einer Werthbestimmung des Chlorkalkes benutzt werden (s. u. „Analytische Chemie"). Das Orthodichlorazophenol ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem, ferner in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Aus diesem letzteren Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, oft einige Millimeter langen büschelförmig gruppirten gelben Nadeln. Das Umkrystallisiren ist aber immer mit erheblichem Verluste verbunden, da das Product schon bei geringer Temperaturerhöhung sich stark verflüchtigt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 86°. Wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung, es lässt sich also nicht für sich destilliren. Leicht verflüchtigt es sich aber schon unter seinem Schmelzpunkte und noch leichter mit Wasserdämpfen, wie schon angegeben. Charakteristisch ist der Geruch der Verbindung, der lange anhaftet und sehr an Chinon erinnert, mit dem es auch die weitere Eigenschaft gemein hat, die Hände, sowie organische Stoffe überhaupt intensiv braun zu färben. Der Stickstoff ist nur volumetrisch zu bestimmen; mit Natronkalk geglüht, tritt kein Ammoniak auf. Das Orthoazodichlorphenol gehört zu den wenig beständigen Substanzen. Schon mit Wasser gekocht, erleidet es eine Zersetzung. Ebenso mit Kalilauge und conc. Schwefelsäure. Es tritt in den meisten Fällen kein charakteristisches und bestimmtes Zersetzungsproduct auf, sondern braune, humusartige, unerquickliche Substanzen. Es ist deshalb nicht gelungen, festzustellen, ob der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkalimetalle ersetzt werden kann, und ebenso wenig haben die Vff. bei dem Versuche, das Dichlorazophenol mittels Schwefelammonium in Hydrazodichlorphenol überzuführen, ein Resultat bekommen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink oder Zinn mit Salzsäure) bildet sich keine Hydrazoverbindung, sondern es wird Orthoamidophenol regenerirt. — Mit schwefliger Säure (oder saurem schwefligs. Natrium) erhält man *Orthoamidophenolsulphos.* nach der Gleichung

$${}^{C_6H_3Cl(OH)N}_{\|}{}_{C_6H_3Cl(OH)N} + 4SO_2 + 6H_2O = 2\left\{\begin{matrix} H_2N \\ C_6H_3(OH) \\ SO_3H \end{matrix}\right\} + 2HCl + 2H_2SO_4$$

deren Identität durch Vergleichung mit aus Orthoamidophenol und rauchender Schwefels. direct dargestellter Substanz festgestellt wurde.

Die Vff. erwähnen noch eines violetten Farbstoffes, der sowohl bei der Oxydation des Orthoamidophenoles als auch bei der Amidirung des Dichlorazophenoles auftritt; doch ist es nicht gelungen, die Natur desselben festzustellen. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 1.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ad. Mayer, Ueber die *Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile.* Diese Versuche stellte Vf. gemeinschaftlich mit **L. Koch** an. Bekanntlich hatte der Gegenstand zuvor nur ein einziges Mal eine experimentelle Bearbeitung gefunden, und es wurde durch J. Sachs eine scheinbare Bejahung der Frage nach der Ammoniakassimilation durch oberirdische Pflanzentheile erreicht. Allein es liegen Gründe vor, an der Zuverlässigkeit des damals erzielten Resultates zu zweifeln, was vom Versuchsansteller selber in objectiver Weise indirect zugestanden worden ist. Die Genannten haben in Heidelberg nach drei verschiedenen Methoden gearbeitet: 1. Mit Glasglocken u. Gyps oder Kautschukverschluss, wo die oberirdischen Pflanzentheile (annähernd) luftdicht eingeschlossen waren und ammoniakhaltige Luft durchgesaugt wurde. Die Wurzeln der Pflanzen befanden sich in diesen wie in allen Versuchen in Glasgefässen mit Nährstofflösung, und zu denselben konnte kein Ammoniak gelangen. 2. In freier Luft. Dabei wurde die Nährstofflösung mit den Wurzeln von der zunächst an die Pflanze grenzenden Atmosphäre durch eigenthümlich construirte Kautschukverschlüsse, durch welche die Stengel hindurchgingen, abgeschlossen. Die

Ammoniakzufuhr zu einzelnen Versuchspflanzen wurde durch regelmässige Bepinselung mit verdünnter Ammoniaklösung bewirkt. 3. In Glaskästen von grösseren Dimensionen, die nicht luftdicht schlossen. Dabei war der Abschluss wie in 2 durch Kautschukverschlüsse an dem Halse der Gläser, welche die Wurzeln enthielten, hergestellt. Es wurden folgende Resultate erzielt:

Nach der ersten Methode.

Kohlpflänzchen (aus d. Lande versetzt).

	Trockensubstanz Grm.	Stickstoff Grm.
Ursprüngl. Pflanzen	0,372	0,0117
	0,364	0,0100
	0,357	0,0128
Ohne NH_3 im Freien	0,713	0,0128
Ohne NH_3 in Glocken	0,715	0,0138
	0,779	0,0129
Mit NH_3 in Glocken	1,090	0,0240
	1,562	0,0380

Erbsen (aus dem Samen).

	Trockengewicht Grm.	Stickstoff Grm.
Ursprünglich	0,235—0,261	0,011
Ohne NH_3	0,241	0,0152
Mit NH_3	0,560	0,0221

Nach der zweiten Methode.

Weizen (aus dem Samen).

	Trockensubstanz Grm.	Stickstoff Grm.
Ursprünglich	0,084	0,0009
Ohne NH_3	0,106	0,0013
19 Tage NH_3	0,119	0,0032
40 Tage NH_3	0,096	0,0040

Weizen (aus dem Samen).

	Trockensubstanz Grm.	Stickstoff Grm.
Ursprünglich	0,043	0,0011
Ohne NH_3	0,160	0,0018
Mit NH_3	0,824	0,0130

Nach der dritten Methode sind noch keine Versuche abgeschlossen worden. Aus den angedeuteten und weiteren Versuchsresultaten wurde geschlossen: Sehr verschiedene in dieser Richtung untersuchte Pflanzen besitzen die Befähigung, mittels ihrer oberirdischen Theile sowohl gasförmiges als gelöstes kohlens. Ammoniak aufzunehmen und für ihre Stoffbildung zu verwenden. Ein normales Gedeihen der Pflanzen scheint bei Ausschluss der Stickstoffernährung durch die Wurzel unter den beobachteten Umständen unmöglich zu sein. Eine besondere Befähigung der Leguminosen für die superterrane Ammoniakassimilation oder gar für eine hervorragende Verwerthung der minimalen Menge von gebundenem atmosphärischem Stickstoffe geht aus diesen Versuchen bis jetzt keineswegs hervor. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 112.)

Fleischer, Mittheilungen aus einem neuen *Respirationsversuche mit Schafen*. Nach dem von W. Henneberg in den „Neuen Beiträgen zu einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer" entworfenen Plane sollen auf der demnächst nach Göttingen zu verlegenden Versuchs-Station Weende mit Hülfe des Respirationsapparates die Aenderungen im Stoffwechsel des Wiederkäuers studirt werden, welche mit Aenderung der Stoffzufuhr eintreten. Im Sommer 1872 wurde mit der Ausführung des Versuchsplanes begonnen und das Studium der Einwirkung einer einseitigen Vermehrung des Futtereiweiss in Angriff genommen. Zu den Versuchen, welche unter den Augen von W. Henneberg vom Vortragenden und Dr. K. Müller ausgeführt wurden, dienten 2 vierj. Hammel, grobwollige Leineschafe, von etwas geringeren Dimensionen und einem um ca. 11 Kilo niedrigeren Lebendgewichte, als die zu den früheren Versuchen benutzten Thiere besassen. In einer ersten Periode erhielten dieselben ein Fundamentalfutter, bestehend aus 750 Grm. Wiesenheu und 200 Grm. Gerstschrot pro Tag und Kopf. In einer zweiten und dritten Periode wurde durch Einführung von Weizenkleber in die Futterration unter entsprechender Verminderung des Schrotes das Eiweiss derartig gesteigert, dass sich das Futterproteïn in den drei Perioden verhielt wie 1 : 2 : 3, während die stickstofffreien Nährstoffe des Futters nahezu dieselben blieben. Es kamen auf 1 Kilo Lebendgewicht der Thiere in Periode I: 2,3, in Periode II: 4,9, in Periode III: 7,5 Grm. stickstoffhaltige, und in allen Perioden etwa 12 Grm. stickstofffreie Nährstoffe. In einer vierten Periode wurde wieder das Futter der ersten Periode gereicht. Das Verhältniss der verdauten Nährstoffe (Nh : Nfr.) betrug in der ersten und vierten 1 : 10, in der zweiten und dritten 1 : 3,5, resp. 1 : 2,3.

Bezüglich der Ausnutzung des Futters theilt der Vortragende folgende Beobachtungen mit.

Es wurden in Procenten der Futtertrockensubstanz verdaut:

	Trockensubstanz	Protein	Rohfaser	Nfr. Extractstoffe
bei Fundamentalfutter Heu — Schrot	64,0	59,4	60,5	70,7
Fundamentalfutter + Kleber (schwache Ration)	67,6	80,4	59,3	71,1
Fundamentalfutter + Kleber (starke Ration)	70,8	86,7	60,7	71,6

Betrachtet man den Kleber als völlig verdaulich, so ergaben sich für die Heu—Schrot—Ausnutzung in den Kleberperioden folgende Zahlen.

Es wurden in Procenten verdaut:

Futter	Trockensubstanz	Proteïn	Rohfaser	Nfr. Extractstoffe
Heu — Schrot	64,0	59,4	60,5	70,7
Heu—Schrot Kleber (schwache Rat.)	62,3	58,8	59,1	69,1
Heu—Schrot Kleber (starke Rat.)	60,7	54,3	60,5	67,5

Die geringe für die Ausnutzung der Trockensubstanz, des Proteïns und der Nfr. Extractstoffe beobachtete Depression erklärt sich zum Theil aus den kleinen Aenderungen, welche das „Fundamentalfutter" durch Verringerung der Schrotration erfuhr. Die Zahlen zeigen einerseits, dass der Kleber als völlig verdaulich anzusehen ist, andererseits, dass selbst eine starke Kleberdosis (in unserem Falle 35 p. c. der Heu—Schrottrockensubstanz) fast ohne Einfluss ist auf die Ausnutzung des Rauhfutters.

Die Versuche ergeben ferner in Uebereinstimmung mit den früheren in Weende erhaltenen Resultaten, dass der zur Verdauung gelangende Theil der Holzfaser die Zusammensetzung der Cellulose besitzt. Der verdaute Theil derselben hatte im Mittel der Versuche folgende Zusammensetzung:

	44,5 p. c. C.	6,03 H.	49,47 O.
Cellulose:	44,4	6,2	49,4

Nach früheren Weender Untersuchungen compensiren sich die verdaute Menge der Rohfaser und die unverdaute der Nfr. Extractstoffe derartig, dass die Summe der N. freien Extractstoffe im Futter gleich ist der Summe aus verdauter Rohfaser und verdauten Nfr. Extractstoffen.

Bei diesen Versuchen wurden pro Kopf und Tag in Gramme verdaut:

	Rohfaser	Nfr. Extractstoffe	Summa	Im Futter vorhandene Nfr. Extractstoffe
bei Heu—Schrot	127,1	308,5	435,6	436,5
Heu—Schrot Kleber (schwache Ration)	115,8	304,4	420,2	428,7
Heu—Schrot Kleber (starke Ration)	129,0	308,5	437,5	430,9

Oder: in Procenten der Futterextractstoffe wurden an Rohfaser und Nfr. Extractstoffen verdaut:

99,8	98,0	101,5

Für den Kohlenstoff und Stickstoffumsatz in der ersten (Heu—Schrot-) Periode wurden folgende Zahlen gefunden:

Täglicher Kohlenstoff und Stickstoffumsatz in der Heu-Schrot-Periode I, bezogen auf ein Durchschnittsthier von 31,2 Kilo Lebendgewicht bei einer Stalltemperatur von 14,5° C.

Consumtion:	C.	N.
Im Heu Schrot	371,39 Grm.	13,32 Grm.
Production:		
Im Kothe	133,77 Grm.	5,21 Grm.
Harne	15,64 „	7,26 „
In 678,6 exspirirter Kohlensäure	185,05 „	— „
Im Körperansatze:		
Wolle	2,47 „	0,54 „
1,94 Fleisch	1,03 „	3,31 „
43,6 Fett	33,43 „	— „
	371,39 Grm.	13,32 Grm.

Das Futter war also mehr als Gleichgewichtsfutter. Die Thiere konnten bei demselben nicht blos ihren Körper in dem ursprünglichen Fütterungszustande erhalten, sondern noch täglich 1,94 Grm. Fleisch und 43,6 Grm. Fett ansetzen. Assimilirt wurden pro Tag u. Kopf 30,62 Grm. stickstoffhaltige und 512,32 Grm. stickstofffreie Nährstoffe; bringt man von diesen Mengen die täglich producirten 1,94 Grm. Fleisch und das Stärkeäquivalent der 43,6 Grm. Fett in Abzug, so erhält man als annäherndes Gleichgewichtsfutter für die betreffenden Thiere ein Futter, welches an wirklich verdaulichen Nährstoffen pro Kilo Lebendgewicht enthält:

1,42 Grm. stickstoffhalt. und 11,87 Grm. stickstofffreie Nährstoffe.

Die früheren Versuche hatten bei Thieren von einem um 11 Kilo grösseren Gewichte die Zahlen

1,14 Nh. und 10,65 Nfr. ergeben.

Ein Vergleich der jetzt und früher gefundenen Zahlen bestätigt die alte Erfahrung, dass kleinere Thiere verhältnissmässig mehr Material zum Aufbau ihres Körpers gebrauchen als grössere.

Die folgende Tabelle enthält die in den einzelnen Perioden pro Kilo Lebendgewicht verdauten Mengen von stickstofffreien und stickstoffhaltigen Nährstoffen und die Wirkung derselben auf den Stickstoffumsatz:

	Nh.	Nfr.	Angesetzt pro Tag Stickstoff
Das ermittelte Gleichgewichtsfutter würde enthalten ordentliche Nährstoffe	1,42 Gr.	11,87 Gr.	0 Grm.
Assimilirt wurden pro Tag und Kilo			
Per. I. Heu—Schrot	1,48 Gr.	14,98 Gr.	+0,32 Grm.
Per. II. Heu—Schrot, Kleber (schwache Ration)	3,98 „	14,09 „	+1,04 „
Per. III. Heu—Schrot, Kleber (starke Ration)	6,51 „	14,84 „	+2,89 „
Per. IV. Heu—Schrot	1,27 „	13,68 „	—0,96 „

Während in allen Fällen, wo die verdaute Proteïnmenge die des Gleichgewichtsfutters überwog, ein Stickstoffansatz erfolgte, trat in der einzigen Periode, wo die verdaute Proteïnmenge unter der des Gleichgewichtsfutters blieb, eine Stickstoffabgabe ein. Uebrigens ist letztere nicht allein der Minderaufnahme von Futterproteïn, sondern (und wohl zum grössten Theile) dem durch die vorangegangene Kleberfütterung völlig veränderten Ernährungszustande der Thiere zuzuschreiben. Es schien in diesem Versuche die (6tägige) Vorfütterung nicht ausgereicht zu haben, um den im eiweissreichen Zustande befindlichen Organismus mit der eiweissärmeren Nahrung ins Gleichgewicht zu setzen. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 113.)

H. Hager, Correctur der Vorschrift zum *Liquor Natri chlorati* der Pharmacopoea Germanica. Wird die genau nach der Vorschrift der Pharmakopöe dargestellte kalte Chlorkalkmischung mit der kalten Natroncarbonlösung gemischt, so entsteht eine breiige Masse, welche erst nach zweitägigem Stehen eine eben nicht grosse Schicht klarer Flüssigkeit über einem reichlichen Bodensatze absetzen lässt. Das Quantum Flüssigkeit in der Mischung beträgt höchstens 180 Thle. Das nach zweitägigem Stehen gesammelte Decantat beträgt kaum 100 Thle. und enthält bei Verarbeitung eines 25 proc. Chlorkalkes ca. 2,78 p. c. wirksames Chlor, oder 1000 Thle. der Flüssigkeit enthalten 27,7 Thle. Chlor. Nun fordert die Pharmakopöe von der Chlornatronflüssigkeit, dass sie in 1000 Thln. mindestens 5 Thle. wirksames Chlor enthalte. Diese letztere Forderung muss als eine richtige angenommen werden, da auch der Chlorgehalt der Chlornatronflüssigkeiten anderer Pharmakopöen ungefähr 1 p. c. beträgt. Die französische Pharmakopöe hat z. B. eine 1 procentige Chlornatronflüssigkeit recipirt. Es liegt also auf der Hand, dass der Vf. der Vorschrift unserer Pharmakopöe einen Rechenfehler machte und zur Lösung des Natroncarbonates nicht 50, sondern 500 Thle. Wasser verwendet wissen wollte. Hier an dieser Stelle wäre also der Text der Pharmakopöe zu ändern. Dann resultiren ca. 600 Thle. Decantat mit einem durchschnittlichen Gehalte von 0,8 p. c. oder 8,0 pro Mille wirksamem Chlor. (Pharm. C.-H. **14**. 401.)

Dujardin-Beaumetz, Ueber *physiologische und therapeutische Wirkung des chlorwasserstoffs. Amylamins.* (C. r. **77**. 1247.)

Fordos, *Einwirkung des Wassers der Seine und des Ourcq auf das Blei.* (C. r. **77**. 1186.)

Chevreul, 7. Note über den *Guano.* (C. r. **77**. 1165.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. V. Janovsky, Analyse zweier *Grönländischer Mineralien.* (Ber. Chem. Gesellsch. **6**. 1230.)

W. Castendyck, *Petroleum-Vorkommen in Mittel-Galizien.* (Oesterr. Ztschr. **21**. 365.)

Ph. Keller, Der *Meteorsteinfall* von Orvinio im August 1872. (Pogg. Ann. **150**. 171.)

J. Lawrence Smith, Ueber ein *Meteoreisen* von Howard (Indiana, Vereinigte Staaten von Nordamerika). Im Jahre 1862 stiess ein Farmer, Namens Freeman, in der Grafschaft Howard beim Graben in einer Tiefe von ungefähr 60 Cmtr. auf eine harte Masse, welche seine Aufmerksamkeit erregte, und da er bemerkte, dass die Dichte dieser Masse viel grösser war als die des umgebenden Gesteines, so bewahrte er dieselbe auf. Die ausgehobene Erde war ein compacter Thon unterhalb einer 10 Cmtr. dicken Schicht von schwarzer Erde; die genannte Masse befand sich dicht eingebettet in den Thon, ein Beweis für ihr langes

Verweilen darin; der umgebende Thon war durch Eisenoxyd gefärbt in Folge einer leichten Oxydation der Oberflächenschichten des Meteoriten. Uebrigens war das Metall des letzteren in Folge des Einflusses der atmosphärischen Luft ein wenig angegriffen und hatte auch seit der Zeit seiner Auffindung das Aussehen entschieden geändert. Das Gewicht des Meteoriten beträgt 4 Kgrm. Ein frischer Schliff zeigte vollständigen Metallglanz. Spec. Gew. 7,821. Die Analyse ergab 87,02 Eisen, 12,29 Nickel, 0,65 Kobalt, 0,02 Phosphor, Spuren von Kupfer. Wenn man eine polirte Fläche mit Salpetersäure oder mit Bromwasser behandelt, so zeigen sich nicht die geringsten Spuren der Widmannstätten'schen Figuren die für die meisten Meteoriten so charakteristisch sind. (C. r. **77.** 1193.)

7. Analytische Chemie.

Wolters, *Qualitative und quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure* neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure. Ueber diese bereits von Göpner (C.-Bl. 1873. 626) erwähnte und zur Untersuchung des Bleichkalkes benutzte Methode liegt jetzt ein ausführlicher Bericht vor. Folgendes sind die Grundzüge derselben. Freie unterchlorige Säure bildet mit Quecksilber dessen Oxydchlorid, freies Chlor dagegen damit bekanntlich Chlorür. Die unterchlorige Säure lässt sich deswegen leicht durch die entstehende Farbe beim Schütteln mit Quecksilber erkennen, wenn sie neben dem Chlor nicht in verschwindender Menge vorhanden ist. Es bildet sich hierbei ein gelbliches Product, wahrscheinlich $(HgCl_2)_3 + HgO$ und ein dunkleres $(HgO)_2 + HgCl_2$. Ist wenig unterchlorige Säure neben vielem Chlor vorhanden und die Erkennung nach dem Schütteln durch die Farbe schwer, so hat man nur nöthig, durch Säuren das Oxychlorid zu zersetzen und abzufiltriren, um durch Prüfung auf Quecksilber im Filtrate sich von der Gegenwart der unterchlorigen Säure zu überzeugen. Ist die unterchlorige Säure an Basen gebunden, so lässt sie sich leichter erkennen als in freiem Zustande, weil dann beim Schütteln mit Quecksilber das gelbe Oxyd entsteht, welches allmälig röthlich wird. Die im Chlorkalke befindliche Verbindung $CaOCl_2$, für deren Existenz bei oben erwähnter Arbeit Göpner's bestätigende Reactionen aufgefunden sind, bildet ebenfalls das Oxyd nach der Formel: $CaOCl_2 + Hg = CaCl_2 + HgO$. Dieses Oxyd lässt sich wegen seiner Farbe leicht und deutlich neben Chlorür und dem fein vertheilten Quecksilber erkennen, besonders auch dadurch, dass es sich beim Schütteln an der Glaswand festsetzt. Bei erheblichem Antheil von unterchlorigsaurem Salze tritt die Reaction bei heftigem Schütteln schon nach ein paar Secunden ein, bei Spuren der Verbindung muss man das Schütteln schon einige Minuten fortsetzen. — *Chlorige Säure* und *Chlorsäure* wirken, wenn sie an Basen gebunden sind, nicht auf Quecksilber ein.

Auf diese Reactionen lässt sich eine *quantitative* Bestimmung der unterchlorigen Säure und des bleichenden Chlors im Chlorkalke gründen, auch bei Gegenwart von freiem Chlor, chlorigsaurem und chlorsaurem Salze. Mit überschüssigem Quecksilber kann man in etwa fünf Minuten bei heftigem Schütteln sämmtliche unterchlorige Säure und deren Salze zersetzen. Es ist dazu deshalb so viel Zeit erforderlich, damit die Körper mit einander in Berührung kommen. Das Quecksilberoxyd kann dann leicht durch Salzsäure in Lösung gebracht und im Filtrate das Quecksilber als Chlorür gefällt werden. Aus der Menge des Quecksilbers ergiebt sich die Menge der unterchlorigen Säure. Ein Atom Quecksilber entspricht zwei Atomen unterchloriger Säure oder zwei Atomen wirksamen Chlors im Chlorkalk. Freies Chlor stört die Bestimmung nicht, da beim Zusatze der Salzsäure das gebildete Chlorür ungelöst zurückbleibt und mit dem überschüssigen Quecksilber abfiltrirt wird. Chlorigsaure und chlorsaure Salze bilden mit Salzsäure beim Schütteln mit Quecksilber Quecksilberchlorür. Sollte also ein Gemisch der genannten drei Chlorverbindungen an Basen gebunden und freies Chlor vorhanden sein, so lassen sich chlorige Säure und Chlorsäure von den übrigen dadurch trennen, dass man nach dem Schütteln mit Quecksilber abfiltrirt, wo dann chlorige Säure und Chlorsäure im Filtrate vorhanden wären; das Oxyd, welches von dem Salze der unterchlorigen Säure herrührt, wäre nach der Filtration mit Salzsäure zu lösen und von dem Quecksilber und Quecksilberchlorür zu trennen, auf welche Art chlorige Säure und Chlorsäure noch zusammen bestimmt werden könnten. Soll aber in solchem Gemische nur die unterchlorige Säure oder die bleichende Verbindung bestimmt werden, so braucht man die chlorige Säure und Chlorsäure nicht weiter zu berücksichtigen, man kann sie nach der Zugabe von Salzsäure durch erneuertes Schütteln in Chlorür überführen, bei Chlorsäure unter geringem Erwärmen, oder aber ohne weiteres Schütteln abfiltriren; die Quecksilberbestimmung im Filtrate wird dadurch nicht verhindert. Vf. fügt hieran eine Reihe von Analysen, welche die Brauchbarkeit und Genauigkeit dieser Methode darthun. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **7.** 468.)

R. Schmitt u. **P. G. Bennewitz**, Zur *Bestimmung des Chlorkalkes*. Hierzu halten die Vff. das salzsaure Orthoamidophenol für geeignet, welches sich mit Chlorkalk quantitativ genau in Orthodichlorazophenol umsetzt (s. o. S. 5). Man löst 3 Grm. des salzs. Amidophenols in 150 Grm. Wasser und tröpfelt zu dieser Lösung aus einer Bürette eine Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln. Schon die ersten Tropfen bewirken die Aus-

scheidung von Dichlorazophenol in weissen krystallinischen Flocken, beim Umschütteln verschwinden dieselben wieder, die Flüssigkeit nimmt eine tief violette Färbung an. Fährt man dann mit dem Zusatze von Chlorkalklösung fort, so tritt zunächst ein Punkt ein, wo das abgeschiedene Dichlorazophenol sich nicht mehr auflöst, dasselbe vermehrt sich beim weiteren Eintröpfeln, dabei entfärbt sich die Flüssigkeit mehr und mehr und plötzlich springt die Farbe vom schwach Violetten ins Gelbe über. Dies ist der Moment, wo die Einwirkung vollendet ist, jeder weitere Zusatz von Chlorkalklösung bewirkt eine secundäre Zersetzung des Dichlorazophenols und ist deshalb zu vermeiden. Zum Beleg für die Genauigkeit der Methode führen die Vff. folgende Bestimmungen an: Die verwendete Chlorkalklösung war sehr verdünnt, dieselbe enthielt, nach der Penot'schen Methode bestimmt, im C.-C. 0,0028 Cl. — 0,2 Grm. salzs. Amidophenol brauchte nach vier Bestimmungen, die genau übereinstimmten, 69,5 C.-C. der Chlorkalklösung, also 0,194 Grm. Cl, nach der Theorie müssten 0,194 Grm. Cl zur Verwendung kommen. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 3.)

Kreusler, Ueber einige Versuche, betreffend die Zulässigkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode der *Stickstoffbestimmung der Albuminate*. Dieselben ergaben im Widerspruch zu den Angaben von Seegen u. Nowak, dagegen im Wesentlichen übereinstimmend mit den Beobachtungen von Märcker und von Petersen, dass die Methode der Natronkalkverbrennung auch in ihrer Anwendung auf Albuminate eine principielle Fehlerquelle nicht einschliesst. Vielmehr wurden Resultate erhalten, welche von den Ergebnissen der volumetrischen Analyse nicht mehr als zulässig abweichen, gleichviel ob dabei nach dem Titrirverfahren oder mittels Platinchlorid gearbeitet wurde. Referent widerspricht der Angabe von Seegen u. Nowak, dass die Producte der Verbrennung von reinem Zucker mittels Natronkalk auf Platinchlorid eine reducirende Wirkung ausübten und vermochte auch nicht irgend einen Einfluss des den Albuminaten beigemengten Zuckers auf das Resultat der Analyse zu constatiren. Redner betont die Schwierigkeiten, welche es bietet, das Untersuchungsmaterial (namentlich Fleisch) so vollständig homogen zu präpariren, dass nicht bei Proben von wenigen Decigrammen nothwendigerweise kleine Abweichungen zu Tage treten sollten und gedenkt schliesslich der keineswegs neuen Thatsache, dass der käufliche Natronkalk nur selten ganz frei von Stickstoff ist, dagegen häufig solche Mengen von Nitraten, resp. Nitriten enthält, dass dieselben im Stande sind, das Resultat der Analysen völlig unzuverlässig zu machen. Reiner Zucker lieferte durch seine reducirende Wirkung auf diese Beimengungen nicht selten soviel Ammoniak, dass sich daraus ein Stickstoffgehalt von 0,7 p. c. und darüber für den Zucker würde berechnen lassen. Dem entsprechend müssen natürlich die Resultate der Stickstoffbestimmungen in allen den Fällen zu hoch ausfallen, wo die vorgelegte Schicht unvermengten (d. h. mit der Substanz nicht in directer Verbindung befindlichen) Natronkalkes nur mässig gross genommen wird. Legt man dagegen eine irgend längere Schicht Natronkalk vor, so wird durch den Nitrat- resp. Nitritgehalt desselben ein Theil des Ammoniaks mit Leichtigkeit wieder verbrannt und die Resultate müssen um ein Bedeutendes zu niedrig ausfallen. Rein zufällig kann der Fall eintreten, dass reducirende und oxydirende Einflüsse sich in der Weise das Gleichgewicht halten, dass auch bei Anwendung eines stark verunreinigten Natronkalkes ausnahmsweise annähernd oder vollständig richtige Resultate erzielt werden. (Tageblatt der Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 1873. 118.)

H. Ritthausen bespricht *denselben Gegenstand* und bezieht sich auf zahlreiche von ihm selbst und auch von Kreusler ausgeführte Stickstoffbestimmungen in Eiweisskörpern, woraus er ebenfalls die Berechtigung des Schlusses, den Seegen und Nowak aus ihren Versuchen ableiten, anzweifelt; vielmehr ist er der Ansicht, dass Abweichungen sich nur durch eine fehlerhafte Anwendung der Methode erklären lassen. Er verweist in Bezug hierauf auf seine Schrift: Die Eiweisskörper etc. S. 241—242 und vervollständigt die daselbst gegebenen Notizen. Vor allen Dingen kommt es darauf an, die Substanz in der richtigen Weise zur Analyse vorzubereiten. Es ist durchaus nöthig, dieselbe nur in Form des feinsten Pulvers anzuwenden, was allerdings bei der eigenthümlichen Beschaffenheit mancher Eiweisskörper seine Schwierigkeiten hat. Die Mischung mit dem Natronkalke geschieht im Rohre mittels des bekannten an einem Ende korkzieherartig gewundenen langen Kupferdrahtes. Die Röhre wird bis zur Hälfte mit trockenem feingepulverten Natronkalke gefüllt, worauf man die Substanz einschüttet, Natronkalk bis zu etwa $^3/_4$ des Rohres nachfüllt und nun sorgfältig mischt. Die Menge des Natronkalks muss mindestens das 40-fache der Substanz betragen und bei etwaigem Zusatze von Zucker noch mehr. Die Abgrenzung des zur Mischung bestimmten von dem im hinteren Theile der Röhre befindlichen Natronkalke geschieht auf die Weise, dass man zu letzterem ein etwas feuchtes und ein wenig anders gefärbtes Material verwandte. Das Wasser darin dient nach vollständig beendigter Verbrennung zur Austreibung der noch rückständigen Verbrennungsgase. — Die Ammoniakbestimmung geschieht am besten mit Platinchlorid. Auch die hierbei anzuwendenden Vorsichtsmassregeln bespricht Vf. genauer und widerlegt einige von Seegen und Nowak ausgesprochene Bedenken. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 10.)

O. Abesser, W. Jani und **M. Märker**, Ueber die *Methoden der Phosphorsäurebestimmung*. Die Vff. haben die bekannten Methoden der Phosphorsäurebestimmung nochmals einer Prüfung unterzogen, um weitere Beiträge zur Sicherung dieser aus wirthschaftlichen Rücksichten so überaus wichtigen Methode zu liefern. *Gewichtsanalyse.* Auf Grund ihrer Untersuchungen empfehlen die Vff. folgenden Gang: 1. Ausfällen der gelösten Phosphorsäure mit molybdäns. Ammon. Hierzu verwendet man 0,1—0,2 Grm. Phosphorsäure, jedenfalls aber nicht über 0,2 Grm.; die Concentration der Phosphorsäurelösung wird am zweckmässigsten so eingerichtet, dass obige Menge in 50—100 C.-C. enthalten ist. 2. Die Molybdänlösung bereite man nach Fresenius, indem man 150 Grm. molybdäns. Ammon in 1 Lit. Wasser löst und in 1 Lit. käufliche reine Salpetersäure, nicht umgekehrt die Salpetersäure in die Lösung von molybdänsaurem Ammon, giesst. 3. Von dieser Lösung setze man so viel zu, dass auf 1 Theil Phosphors. ungefähr 50 Thle. Molybdäns. kommen. Da das käufliche molybdäns. Ammon ca. 83 p. c. Molybdäns. enthält, so sind, um 0,1 Grm. Phosphors. auszufällen, ungefähr 100 C.-C. obiger Molybdänlösung nothwendig. 4. Ein grösseser Ueberschuss von Molybdäns. beeinträchtigt zwar nicht direct die Genauigkeit der Bestimmung, ist aber wegen der selten ausbleibenden Ausscheidung von Molybdäns., welche sich später schwierig im Ammoniak löst, unangenehm. 5. Vier- bis sechsstünd. Digeriren mit der Molybdänlösung bei 50° C. ist zur vollkommenen Ausfällung der Phosphorsäure ausreichend. 6. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abfiltrirt und mit einer Mischung von molybdäns. Ammonlösung mit Wasser (1 : 1 Fresenius) ausgewaschen. Es ist übrigens auch genügend, wenn die Waschflüssigkeit eine Concentration von 3 : 1 hat. 7. Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdäns. Ammon wird auf dem Filter mit warmem verdünnten Ammoniak (1 Thl. käufliche conc. Ammoniakflüssigkeit + 3 Thle. Wasser) gelöst. Die Lösung geht in warmem Ammoniak leichter vor sich wie in kaltem, und da das überschüssige Ammoniak durch Salzsäure zu neutralisiren, ein übermässig grosser Ueberschuss von Salmiak aber vom Uebel ist, so muss darauf gesehen werden, dass die Lösung des gelben Niederschlages in möglichst wenig Ammoniak erfolge. 8. Der grösste Theil des beim Lösen auf dem Filter unvermeidlichen Ammoniaküberschusses wird mit Salzsäure neutralisirt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr schnell, sondern nur allmälig wieder auflöst (Frs.). 9. Es ist alsdann nothwendig, die Flüssigkeit vor dem Zusatze von Magnesiamixtur abzukühlen, da in der Wärme unter Umständen basische Magnesiasalze ausfallen und das Gewicht des phosphors. Ammon-Magnesiums vermehren (Brunner). 10. Das Ausfällen der Phosphorsäure aus der schwach ammoniakalischen Lösung geschieht durch Chlormagnesium-Mixtur (nicht schwefelsaure Magnesia-Mixtur); dieselbe wird bereitet aus 110 Grm. krystall. Chlormagnesium, 140 Salmiak, 700 Ammoniakflüssigkeit (käufliche) und 1300 Wasser. 11. Zum Ausfällen von 0,1 Grm. Phosphorsäure setze man von dieser Mixtur 10 C.-C. hinzu; dieselben enthalten nahezu die doppelte Menge der zum Ausfällen der Phosphorsäure nothwendigen Magnesia. Ein gewisser Ueberschuss von Magnesia ist nicht unerwünscht, da die Anwesenheit löslicher Magnesiumsalze die Löslichkeit des phosphorsauren Ammon-Magnesiums in Ammoniak- und Salmiaklösung vermindert. 12. Nach dem Zusatze der Magnesia-Mixtur versetze man mit $^1/_3$ Vol. käuflicher conc. Ammoniakflüssigkeit, aber so, dass das Vol. der Flüssigkeit zusammen nicht 100—110 C.-C. übersteigt. 13. Nach Verlauf von 3—4 Std. ist das phosphors. Ammon-Magnesium vollkommen abgeschieden und es kann dasselbe abfiltrirt werden. 14. Auf dem Filter wird der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (3 : 1) ausgewaschen, bis die Chlorreaction im Filtrate eben verschwindet. Das Auswaschen übermässig lange fortzusetzen, ist nicht gerathen, da phosphors. Ammon-Magnesium in verdünnter Ammoniakflüssigkeit zwar sehr schwer, aber immerhin doch nicht vollkommen unlöslich ist. 15. Eine Correction für das in 110 C.-C. gelöst gebliebene phosphorsaure Ammon-Magnesium anzubringen, ist nicht zulässig. Die oben angeführten Controlversuche fallen auch ohne eine derartige Correction eher um ein Geringes zu hoch wie zu niedrig aus. 16. Nach dem Trocknen wird das phosphors. Ammon-Magnesium von dem Filter getrennt (welches für sich verbrannt wird) geglüht, zuerst bei sehr schwacher Flamme, dann bei stärkerer und endlich im Gebläse. Es ist rathsam, das Glühen im Gebläse nicht zu unterlassen, da bei Anwesenheit von viel Molybdäns. (Ross) aus der ammoniakalischen Lösung neben dem phosphorsauren Ammon-Magnesium auch Spuren von Molybdänsäure niederfallen, welche sich bei starker Glühhitze verflüchtigen.

Massanalytische Bestimmung, anwendbar für Superphosphate. 1. 20 Grm. des Superphosphates werden in einer Reibschale mit Wasser übergossen, die zusammengeballten Klümpchen ohne starkes Aufdrücken zertheilt, in eine Literflasche gespült, diese bis zur Marke mit Wasser gefüllt, mit einem Stöpsel verschlossen, einige Minuten heftig umgeschüttelt und alsbald abfiltrirt. 2. Das Filtrat prüfe man darauf, ob auf Zusatz von essigs. Natrium ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen entsteht. Tritt dieser ein, so versetze man 200 C.-C. des Filtrates vom Superphosphate mit 50 C.-C. einer Lösung, welche per Liter 100 Grm. krystallisirtes essigsaures Natrium und 100 Grm. Acetum concentratum, gleich 30—40 Grm. Eisessig, enthält. Von dem entstehenden Niederschlage filtrire man ab, wasche denselben auf dem Filter 3—4 Mal mit siedendem Wasser aus (nicht häufiger, da Wasser

bei längerem Auswaschen nicht unwesentliche Mengen auflöst), glühe im Platintiegel und ziehe 0,47 desselben als Phosphorsäure in Rechnung. Das Filtrat vom phosphorsauren Eisen wird zur Titration benutzt (50 C.-C. = 40 C.-C. ursprünglicher Lösung). Tritt ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen nicht ein, so werden 50 C.-C. direct unter Zusatz von 10 C.-C. der Mischung von essigsaurem Natrium und Essigsäure mit Uranlösung titrirt. 3. Titerstellung der Uranlösung. 500 Grm. krystallisirtes salpetersaures oder essigs. Uran, zu 14 Litern aufgelöst, geben eine Lösung, von welcher 1 C.-C. annähernd 5 Milligrm. Phosphorsäure ausfällt. Es ist jedoch rathsam 25—30 Grm. der Uransalze mehr anzuwenden, da sich beim Auflösen in Wasser fast regelmässig gewisse Mengen von unlöslichen basischen Salzen abscheiden. Da das salpeters. Salz stets freie Salpetersäure enthält, so fügt man zur Bindung derselben auf 500 Grm. Uransalz 50 Grm. essigs. Natrium hinzu. Zur Lösung des essigsauren Urans setze man auf 500 Grm. essigs. Uran 50—100 Grm. Acetum concentratum hinzu, da freie Essigsäure die Lösung dieses Salzes haltbarer macht. Nothwendig ist es, die Uranlösung einige Tage stehen zu lassen, bevor man zur Titerstellung schreitet, da die Abscheidung des basischen Salzes nicht sofort erfolgt und eine sogleich nach dem Auflösen abfiltrirte Uranlösung sich beim Stehen trüben und ihren Titer verändern würde. Die Titerstellung geschieht nicht gegen phosphorsaures Natrium, sondern gegen saures phosphors. Calcium, unter Verhältnissen, welche denjenigen in den Superphosphat-Lösungen möglichst annähernd gleich sind. Bei Anfertigung der Titerflüssigkeit verfährt man derart, dass man ca. 5,5 Grm. trockenes dreibas. phosphorsaures Calcium mit einer verdünnten Schwefelsäure digerirt, welche auf obige Menge 2,85—2,90 Grm. SO_3 enthält. Wir benutzen zu diesem Zwecke die zur Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp-Will dienende verdünnte Schwefelsäure, deren Schwefelsäure-Gehalt nach dem Stickstofftiter berechnet wird. Nach dem Digeriren wird die Masse mit Wasser zu 1 Lit. verdünnt, von dem abgeschiedenen Gypse und den geringen Mengen unaufgeschlossenen basisch phosphorsauren Calciums abfiltrirt und in 50 C.-C. dieser Lösung nach vorherigem Ausfällen mit molybdänsaurem Ammon der Titer gewichtsanalytisch (mit Chlormagnesium-Mixtur) festgestellt. Bequemer und ebenso sicher ist es, reines basisch phosphors. Calcium in einem möglichst geringen Ueberschusse von Salpetersäure zu lösen und den Gehalt dieser Lösung an Phosphorsäure durch einfaches Eindampfen unter Ammoniakzusatz und nachheriges Glühen zu bestimmen. Zur Titerstellung selbst werden 50 C.-C. der Phosphorsäure-Lösung (im Phosphorsäure-Gehalte entsprechend der Lösung eines $12^1/_2$proc. Superphosphates, von welchem 20 Grm. à 1 Lit. aufgelöst werden), mit 10 C.-C essigsauren Natriums versetzt und Uranlösung zu der kalten Flüssigkeit bis nahe an den Beginn der Reaction zugelassen, sodann aufgekocht und in einem herausgenommenen Tropfen auf einer Porzellanplatte die Reaction mit Blutlaugensalz ausgeführt. 4. Die Endreaction erhält man am Schärfsten und Sichersten, wenn man gepulvertes Blutlaugensalz anwendet. Ganz frisch bereitete Lösung giebt allerdings gleichfalls eine scharfe und gleichmässige Reaction, ältere Lösung jedoch nicht. Jedenfalls ist es nothwendig, wenn man mit Blutlaugensalz-Lösung reagiren will, die Lösung sehr häufig frisch zu bereiten. 5. In 50 C.-C. der Superphosphat-Lösung geschieht die Bestimmung der Phosphorsäure genau wie eben bei der Titerstellung beschrieben ist. Bei sehr hochprocentigen Superphosphaten (Baker, Mejillones) verliert die Endreaction unter Einhaltung der obigen Verhältnisse zuweilen etwas an Schärfe, weil die Lösungen zu concentrirt sind und das reichlich abgeschiedene phosphorsaure Uran die Reaction etwas verdeckt. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man entweder nur 25 C.-C. anstatt der sonst üblichen 50 C.-C. abmisst und unter Zusatz von 25 C.-C. Wasser titrirt, oder (und auch dieses ist schon ausreichend) indem man zu 50 C.-C. noch 25 C.-C. Wasser hinzufügt. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 239.)

Flight, Ueber die *Destillationsmethode zur Bestimmung der Kieselsäure*. In einer, in den Philos. Transact. von 1870 erschienenen Abhandlung von Maskelyne über einige Mineralien in Meteoriten wurde ein eigenthümlicher Apparat zur Bestimmung der Kieselsäure in geringen Mengen meteoritischer Silicate beschrieben, welcher im Laboratorium des Brittischen Museums zu solchen Zwecken benutzt worden war. Eine kleine Platinretorte von 30 C.-C. Capacität ist mit einem bis beinahe auf den Boden reichenden tubulirten Stöpsel versehen. Von dem oberen, ausserhalb der Retorte befindlichen Theile des Röhrenstöpsels zweigt unter nahezu rechtem Winkel eine Röhre zum Einführen von Gas ab. Die verticale Röhre kann mit einem Stöpsel verschlossen werden, oder mit einem Röhrentrichter, der in eine feine Mündung endet und oben verschlossen werden kann. An den langen Hals der Retorte schliesst sich eine nach unten weiter werdende Platinröhre an, die durch einen Kork hindurch passirend, in eine Proberöhre fixirt ist. Diese Proberöhre enthält, wenn gehörig gefüllt, $7^1/_2$ C.-C. oder 6,6 Grm. Ammoniakflüssigkeit. Das gewogene Mineral und eine Platinkugel werden in die Retorte gebracht, die Trichterröhre wird an ihrem Platze luftdicht mittels Gummifirniss und Kautschuk befestigt und nun ein Trichter voll von Fluorwasserstoffsäure (natürlich frei von jeder Spur von Kieselsäure) von ungefähr 32 p. c. Gehalt in die Retorte gebracht, nach Wegnahme des Trichters wird die obere Mündung geschlossen. Es wird nun Luft oder Wasserstoff langsam durch den ganzen Apparat geleitet und die Re-

torte zwei Stunden lang im Wasserbade digerirt. Blos eine Spur von Kieselfluor destillirt über, während die Säure in dieser Zeit das Silicat aufschliesst. Hierauf wird die Retorte im Paraffinbade erhitzt und bei etwa 132°C. fängt das Kieselfluor an überzugehen. Es zeigen sich Kieselsäureflocken in der Ammoniaklösung, die ganze Flüssigkeit wird bald trübe und in 5 bis 10 Minuten ist der Process zu Ende. Die Operation wird mit frischen Portionen von Fluorwasserstoffsäure und Ammoniak wiederholt, um zu sehen, ob alle Kieselsäure ausgetrieben worden ist. Die verschiedenen Ammoniakquantitäten nebst dem Spülwasser der Proberöhre werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade langsam concentrirt und, sowie das freie Ammoniak weggeht, löst sich nach und nach die Kieselsäure und die Lösung wird endlich klar. Sobald die letzte Kieselsäureflocke verschwunden ist, lässt man die Lösung von Kieselfluorammonium abkühlen und setzt Chlorkalium in geringem Ueberschusse und die nothwendige Menge von Alkohol zu. Es ist zu bemerken, dass, wenn man nicht im Wasserbade digerirt, die Kieselsäure (als Kieselfluor) nicht so leicht abgetrieben werden kann. Ferner ist die Gegenwart von Schwefelsäure nicht günstig — anstatt die Abscheidung von Kieselfluor zu beschleunigen, verzögert sie dieselbe. Die Genauigkeit der Methode wurde durch eine vergleichende Bestimmung der Kieselsäure in Diopsid nach den zwei Verfahrungsarten mit folgenden Ergebnissen ermittelt:

	durch Schmelzen:		durch Destilliren:
	I.	II.	
Kieselsäure	53,51—53,54		53,46

Der Process hat den Vortheil vor dem älteren, dass in Folge der hohen Aequivalentzahl des Kieselfluorkaliums das Präcipitat mehr als vier Mal so schwer ist als die zu bestimmende Kieselsäure. Der Vortheil der Methode wird noch mehr ersichtlich daraus, dass in den Fällen, für welche der Process erdacht wurde, oft weniger als 0,2 Grm. Mineral für die Analyse zu Gebote stand. Es wurden mittels Destillation analysirt die mit gewöhnlichen Säuren nicht aufschliessbaren meteorischen Silicate, Augit, Enstatit und Bronzit, ferner Asmanit, dass ist die im Breitenbach Siderolithe vorkommende rhombische Kieselsäure. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesbaden 1873. 127.)

Untersuchungen über das Bier: Neues Brauverfahren, um dasselbe vor Verderbniss zu schützen,

von

L. Pasteur.

Das Bier ist, wie hinreichend bekannt, ein sehr veränderliches Product: In der Sommerwärme hält es sich kaum länger als 4 bis 6 Wochen. Die Würze, aus der es bereitet wird, ist noch weit mehr zum Verderben geneigt; sie geht bei mittlerer Temperatur schon im Laufe weniger Stunden tief greifende Veränderungen ein. Diese Umstände üben einen grossen Einfluss auf das Brauverfahren aus und veranlassen kostspielige Ausgaben, welche namentlich durch die Anwendung von Eis bedingt sind. Vf. hat es versucht, durch Anwendung einer neuen Methode der Abkühlung und der Gährung die Praxis der Bierbrauerei zu vervollkommnen.

Die Hauptresultate seiner Untersuchungen sind folgende:

1. Alle schädlichen Veränderungen des Bieres, des fertigen sowohl als des gährenden, sowie der Würze hängen zusammen mit der Entwickelung grosser Mengen mikroskopischer Organismen, welche er aus diesem Grunde mit dem Namen *Krankheitsfermente* belegt.

2. Die Keime dieser Fermente werden durch die Luft, durch die Rohmaterialien der Fabrication und durch die dazu dienenden Apparate herbeigeführt.

3. Sobald ein Bier keine lebenden Wesen, welche die unmittelbare Ursache seiner Krankheiten sind, einschliesst, ist es unveränderlich, welches auch immer die Temperatur während der Fabrication oder während der Aufbewahrung sein mag.

4. Bei den jetzt üblichen Brauverfahren enthalten alle Würzen vor und wäh-

rend der Gährung, sowie alle Biere schon die Keime der später eintretenden Verderbniss.

Nimmt man irgend ein Bier, sei es ein französisches, englisches oder deutsches, und setzt es in Flaschen einer Temperatur von 15—25° C. aus, so erleidet es unter allen Umständen nach Verlauf von einigen Wochen eine derartige Veränderung, dass es nicht mehr geniessbar ist. Zu gleicher Zeit sieht man innerhalb des Bieres eine grosse Menge mikroskopischer Organismen entstehen.

Frühere Untersuchungen des Vfs. haben dargethan, dass die am leichtesten veränderlichen organischen Flüssigkeiten, z. B. Blut, Milch, Traubensaft, sich unbegrenzt lange aufbewahren lassen, ohne in Gährung oder in Fäulniss überzugehen, wenn man sie nur mit Luft in Berührung bringt, welche von dem in ihr schwebenden Staube befreit ist. Die Einwendungen, welche von verschiedenen Seiten gegen diese Ansicht gemacht worden sind und welche entweder sich darauf stützen, dass das Rohmaterial der Gährung sich selbst organisiren könne, oder darauf, dass die mikroskopischen Organismen aus den Albuminaten der lebenden Wesen entstehen könnten, hat Vf. durch einen einfachen Versuch zu widerlegen versucht, indem er organische Flüssigkeiten in Gefässe einschloss, welche zwar offen waren, aber deren Oeffnung so beschaffen war und so weit von jenen Flüssigkeiten abstand, dass der in der Atmosphäre schwebende Staub mit letzteren nicht in Berührung kommen konnte. Bereitet man in dieser Weise eine Reihe von Gefässen vor, so lässt sich in ihnen Bierwürze Wochen, Monate, selbst Jahre lang aufbewahren. Wenn man dann durch eine zweite, bis dahin verschlossene Oeffnung der Gefässe einen Tropfen der im Handel gebräuchlichen Biere hineinbringt, so tritt bald alkoholische Gährung ein, weil jedes Bier immer noch Hefekeime enthält; nach kurzer Zeit verwandelt sich die Würze in Bier. Werden diese Versuche bei Sommerwärme ausgeführt, so erleiden die gegohrenen Producte nach einigen Wochen eine weitere Veränderung und neben den Hefekügelchen sieht man eine mehr oder weniger grosse Zahl der oben erwähnten Krankheitsfermente entstehen. Daraus folgt, dass in allen käuflichen Bieren diese Krankheitsfermente existiren müssen. Dies findet durch die folgenden Versuchsresultate eine weitere Bestätigung.

Wenn man ein von allen Krankheitsfermenten befreites Bier bereitet und damit eine Würze versetzt, welche in obiger Weise längere Zeit im unveränderten Zustande aufbewahrt worden war, so erhält man in allen Fällen vollkommen gesunde Biere, welche, mit Ausnahme der Hefezellen, frei von allen organischen Wesen sind. Dieser Versuch beweist zugleich die Abhängigkeit der Verderbniss des Bieres von der Gegenwart bestimmter mikroskopischer Organismen.

Aus seinen Versuchen über den Wein hat Vf. geschlossen, dass dieser eine nicht durch sich selbst veränderliche Flüssigkeit ist. Gleiches gilt auch für das Bier. Wenn man die Würze aufkocht, um die darin enthaltenen Keime zu zerstören und dann vor der Berührung mit staubhaltiger Luft schützt, so bleibt sie beliebig lange unverändert. Aehnliches gilt auch für die Bierhefe, obwohl hier die Sache nicht so einfach liegt, wie beim Biere oder bei der Würze. Die letzteren beiden sind todte Substanzen, und nur im figürlichen Sinne kann man bei ihnen von einem Leben sprechen. Die Hefe dagegen ist ein lebendes Wesen und sehr veränderlicher Natur. Im Sommer und selbst bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ändert sie ihre Consistenz schon nach einigen Tagen, nimmt einen fauligen Geruch an und verliert ihre Gährung erregende Wirkung. Gleichzeitig entwickeln sich mikroskopische Organismen, Bakterien, Vibrionen, das Milchsäureferment, verschiedene Pilze etc. Woher stammen diese Gebilde? Erzeugt sie die Hefe aus sich selbst durch eine Abänderung ihrer Zellen unter den geänderten Bedingungen; oder stammen sie aus dem Staube, mit dem die Hefe in Berührung gewesen ist?

Es ist dem Vf. gelungen, Hefe so zu präpariren, dass sie von jedem fremdartigen Keime frei ist, und so konnte er sich von den Veränderungen Rechenschaft

geben, welche die Hefe in Berührung mit reiner Luft erleidet. Merkwürdigerweise verhält sich die Hefe unter solchen Umständen wie eine mineralische Substanz. Sie geht nicht in Fäulniss über und man bemerkt weder an der Oberfläche noch im Innern organische Neubildungen von Vibrionen, Bakterien u. dergl.; sie erzeugt unter solchen Umständen selbst nicht Mycoderma vini, welches doch der Hefe bezüglich seiner Gestalt und seiner Entwickelung so nahe steht; endlich bewahrt sie ihre Gährung erregende Eigenschaft, obwohl sie eine Zeit lang von ihrer eigenen Substanz gelebt hat, in Folge dessen ihr Protoplasma sich auffallend verändert, was ja bei Zellen immer der Fall ist, wenn sie sich ausserhalb der gewöhnlichen Bedingungen ihrer Assimilation befinden.

Auf Grundlage dieser Thatsachen ist es leicht, diejenigen Bedingungen kennen zu lernen, durch deren Einhaltung sich ein bei jeder Temperatur haltbares Bier erzeugen lässt.

Nach dem Kochen und Hopfen der Würze befindet sich dieselbe offenbar in einem Zustande, in welchem alle Keime der Krankheitsfermente zerstört sind. Alles wird nun darauf ankommen, die Wiedereinführung neuer Keime zu verhüten.

Vf. beschreibt nun einen hierzu geeigneten Apparat, bestehend aus einem Gefässe von Weissblech mit einem Deckel unter hydraulischem Verschlusse. Letzterer communicirt mit der Luft durch zwei senkrechte Röhren. Die Würze wird ganz heiss in dieses Gefäss gebracht und darin entweder durch Luft- oder durch Wasserkühlung (in letzterem Falle entweder von aussen oder durch eine innen hindurch geführte Kühlschlange) abgekühlt. Die Zuführung neuer Keime aus der Atmosphäre wird dadurch verhütet, dass man durch die eine Röhre während der Abkühlung Kohlensäure einleitet und den Ueberschuss derselben durch die andere entweichen lässt. Aber auch ohne diese lässt sich der Eintritt neuer Keime dadurch verhindern, dass man das Ende der einen Röhre schliesst und nur die andere offen lässt. Die grosse Entfernung der letzteren Oeffnung von der Flüssigkeit schützt hier genügend vor der Berührung mit dem Staube der atmosphärischen Luft. In der That zeigt der Versuch, dass Würze unter solchen Bedingungen beliebig lange ganz unverändert aufbewahrt werden kann, wie gross auch immer die Capacität der Gefässe sei.

Um nun die Gährung einzuleiten, ist es durchaus nöthig, sich einer ganz reinen Hefe zu bedienen. Eine Hefe, welche Keime von Krankheitsfermenten enthält, würde bei der Gährung in geschlossenen Gefässen, also in einer Kohlensäureatmosphäre, weit grössere Nachtheile bringen als bei der Gährung an freier Luft. Denn, wie Vf. gefunden, begünstigt die Gegenwart von Sauerstoff die Entwickelung der Bierhefe, während dadurch die Entwickelung der Krankheitsfermente gehindert wird; umgekehrt entwickeln sich letztere in Kohlensäure lebhaft, während die Entwickelung der Bierhefe beeinträchtigt wird. Wie man eine solche von Krankheitskeimen freie Hefe darstellt, darauf geht Vf. nicht näher ein. Er bemerkt nur so viel, dass er das verschiedene Verhalten der Bierhefe und der Krankheitsfermente zum Sauerstoffe benutzt hat, um letztere zu beseitigen. Hat man erst eine geringe Menge reiner Hefe, so kann man dieselbe unverändert aufbewahren und in dem vorher erwähnten Apparate beliebig vermehren. Bringt man nämlich in die abgekühlte reine Würze dieses Apparates einige Hefezellen, welche ganz frei von fremden Organismen sind, so entstehen daraus bald grosse Mengen gleichfalls reiner Hefe. Der Gährungsprocess verläuft ganz normal, und wenn dann das Bier abgegohren hat, so kann man es in der üblichen Weise behandeln, ohne Nachtheil fürchten zu müssen, weil es in diesem Zustande nicht mehr geeignet ist, die in der Atmosphäre schwebenden Keime der Krankheitsfermente zur Entwickelung zu bringen, wenigstens nicht diejenigen, die zu ihrem Lebensprocesse den Sauerstoff der Luft bedürfen; was die übrigen betrifft, wie Mycoderma aceti und Mycoderma vini, so lässt sich ihre nachtheilige Einwirkung durch in der Praxis hinreichend bekannte Vorsichtsmaassregeln verhüten.

Bier in dieser Weise bereitet lässt sich in gut ausgepichten Fässern oder in Flaschen beliebig lange aufbewahren, selbst bei 20—25°C. Weit entfernt, mit der Zeit nachtheiligen Veränderungen zu unterliegen, scheint es sich vielmehr mit dem Alter zu verbessern, ähnlich wie der Wein. Bei diesem Verfahren ist auch die Anwendung besonders niedriger Temperaturen nicht erforderlich, und zwar weder während noch nach der Gährung. In den Gährungskellern braucht die Temperatur in der That nicht niedriger als 10—12°C. zu sein und man kann deshalb die Anwendung von Eis bei der Brauerei ganz und gar entbehren. (C. r. **77**. 1140.)

Technische Notizen.

Bereitung einer Kautschuklösung. Nach Reimann's Färberzeitung kommt man in folgender Weise sicher und leicht zum Ziel. Das rohe Gummi elasticum, das in der Form runder Brode geräuchert und auf einer Seite mit Oeffnung versehen in den Handel kommt, bringt man in klares Wasser und kocht es etwa eine Stunde lang, um den anhängenden Schmutz zu entfernen. Das Gummi wird dann aus dem Wasser herausgenommen und mit einem scharfen Messer, welches vor jedesmaligem Schneiden mit Wasser benetzt werden muss, in 1 Ctmtr. starke Scheiben geschnitten. Für grösseren Betrieb verwendet man zweckmässig Kreissägen ohne Zähne, deren Messer in Wasser laufen und mit denen man das Gummi leicht, schnell und regelmässig schneiden kann. Nach dem Schneiden wird das Gummi auf einer Walzenmaschine zu dünnen Blättern ausgewalzt. Die Maschine besteht aus zwei eisernen, durch Dampfkraft bewegten, 0,66 Mtr. langen Walzen von 0,33 Mtr. Durchmesser, deren obere mit starkem Druck auf der unteren lastet. Die mit kaltem Wasser stark genetzten Kautschukscheiben werden so lange gewalzt, bis sie im Ganzen ungefähr 2 Mtr. lang und 0,15 Mtr. breit sind. Die fertig gewalzten dünnen Stücke werden zum Trocknen in einem warmen Zimmer aufgehängt. Nach dem Trocknen erfolgt die eigentliche Auflösung. Man bringt 26 Thle. ausgewalztes Gummi in ein hölzernes, mit Zink ausgeschlagenes Fass und darauf eine Mischung von 50 Thln. Benzol und 70 Thln. rectificirtem Terpentinöl. Benzol wie Terpentinöl dürfen keine Spur von Fett enthalten; die Gummilösung ist sonst nicht brauchbar, und in den fertigen Zügen lässt der Stoff von der Gummiplatte los. Die fein gewalzten Gummistücke werden beim Einwerfen in möglichst kleine Stückchen zerrissen. Die Masse wird mit einem Rührstocke zeitweilig durch einander gerührt, bis sie eine dicke gleichförmige Flüssigkeit bildet. Aus dem angeführten Grunde muss man beim Einkauf des Benzols und Terpentinöls darauf achten, dass diese weder zufällig noch künstlich beigemischtes Fett oder Oel enthalten. Man kann dies dadurch prüfen, dass man das eingekaufte Benzol und Terpentinöl in flache Porzellan- oder Glasschalen giesst und entweder langsam an der Luft oder besser auf dem Wasserbade verdampfen lässt. Es darf in diesem Falle keine Spur Fett zurückbleiben. Mit der Auflösung des Kautschuks in der Mischung von Benzol und Terpentinöl ist indessen die Operation noch nicht beendet, da die dicke Lösung noch durchaus nicht gleichmässig ist. Um die Klumpen in der Lösung zu zertheilen, lässt man die dicke Masse durch eine Mühle gehen. Eine solche Mühle besteht aus zwei eisernen oder steinernen glatt polirten Walzen, welche horizontal nebeneinander liegen und so gestellt werden, dass sie gegeneinander laufen. Wo die Walzen zusammentreffen, bildet sich natürlich eine Rinne. Ueber dieser Rinne steht ein aus Eisenblech hergestellter viereckiger Trichter, dessen Seitenwände genau so lang sind als die Walzen, so dass sich unten ein dünner Schlitz bildet, durch welchen die in den Trichter gebrachte Gummilösung in der ganzen Länge auf die Rinne der Walzen tropft. Unterhalb der Walzen befindet sich ein Gefäss zur Aufnahme der gemahlenen Gummilösung. Drehen sich die Walzen, so führen sie nach und nach die Lösung aus dem Trichter in das untere Gefäss und zermahlen beim Durchgange die in der Flüssigkeit etwa noch enthaltenen Klumpen und dickeren Stücke. Bei der Fabrication schwarzer Waare rührt man in die Kautschuklösung vor dem Mahlen eine Quantität feinsten Russ ein. Dieser wird beim Durchgange vertheilt. Nach dem Mahlen kann die Kautschuklösung sofort auf die Waare aufgetragen werden. (Polyt. Notizblatt **28**. 309.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

No. 2. **Chemisches** 14. Januar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber die Volumconstitution einiger Gruppen von Mineralien, von SCHRÖDER. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Exner, Bestimmung der Temperatur, bei welcher *das Wasser ein Maximum seiner Dichtigkeit hat.* Vf. benutzte zu seinen Untersuchungen eine schon von RUMFORD angegebene Methode. Bei derselben handelt es sich darum, den Punkt zu finden, bei dem in einem mit Wasser gefüllten Gefässe überall gleiche Temperatur herrscht, wenn letzteres von einer Temperatur oberhalb des Dichtigkeitsmaximums in einem Raume sich selbst überlassen erkaltet, dessen Temperatur einige Grade unter Null ist. Wesentlich verbessert wurde diese Methode von dem Vf. dadurch, dass er die Temperatur im Wassergefässe statt mittels Quecksilberthermometer durch Thermoelemente bestimmte, welche die Temperatur der Umgebung viel rascher anzeigen. Der für die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums gefundene Werth beträgt 3,945°. (Wien. Anz. 1873. 188.)

G. A. Hirn, Ueber die optischen Eigenschaften der *Flamme brennender Körper* und über die *Temperatur der Sonne.* (Ann. chim. phys. [4] **30**. 319.)

L. Dufour, Untersuchungen über die *Reflexion der Sonnenwärme und der Oberfläche des Genfer Sees.* (Arch. sc. phys. nat. **48**. 129.)

J. L. Soret, Ueber einige *Polarisationserscheinungen durch Diffusion des Lichtes.* (Arch. sc. phys. nat. **48**. 231.)

Branly, Bestimmung der *Elektricitätsmenge,* welche durch ein Element einer Säule in einem Stromkreise von gegebenem Widerstande entwickelt wird. (C. r. **77**. 1420.)

M. Jacobi, Vorläufige Notiz über die Anwendung *secundärer oder Polarisations-Batterien* auf elektromagnetische Motoren. (Pol. J. **210**. 348.)

2. Allgemeine Chemie.

Becquerel, Ueber die *Mitwirkung des Wassers bei den chemischen Reactionen* u. über die *Relationen zwischen den elektromotorischen Kräften und den Affinitäten.* (C. r. **77**. 1130.)

J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen: Oxydations-* und *Reductionsmittel.* (Pogg. Ann. **150**. 31.)

Berthelot, *Calorimetrische Untersuchungen über den Zustand der Körper in Lösungen:* Ueber die *Constitution der sauren Salze in Lösungen;* ausführlicher Bericht. (Ann. chim. phys. [4] **30**. 433; vergl. C.-Bl. 1872. 569); Ueber die *Theilung einer Base zwischen mehreren Säuren.* (Ibid. 456; C.-Bl. 1872. 668. 745.)

3. Anorganische Chemie.

Spring, Ueber die *unterschweflige Säure.* (L'inst. 1873. 389.)

Berthelot, Ueber das *wasserfreie zweifach-schwefelsaure Kali.* Ein Salz von der Zusammensetzung S_2O_7K, welches entstehen soll, wenn man 1 oder $1^1/_2$ Aeq. Schwefelsäure auf neutrales Salz in wässeriger Lösung einwirken lässt, konnte Vf. nicht erhalten. Zwar

entstanden prismatische Krystalle, doch erwiesen sich dieselben nicht als wasserfrei, sondern zeigten eine der Formel $4SO_4K + 3SO_4H$ entsprechende Zusammensetzung. Dagegen wurde das ersterwähnte Salz erhalten durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes geschmolzenes neutrales schwefels. Kali bei 180° in einem Strome von Kohlensäure. Die erstarrte Masse zeigte genau die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung, nämlich im Mittel 31,48 SO_3 (ber. 31,44). Dieses Salz zeigt eigenthümliche Wärmeerscheinungen beim Auflösen. Zuerst tritt beträchtliche Abkühlung ein, welche sich auf ungefähr —1,91 Cal. für 1 Aeq. Salz berechnet. Doch erhält man bei verschiedenen Versuchen abweichende Zahlen, weil es unmöglich ist, die ganze Salzmenge aufzulösen, ohne sie zugleich zu zersetzen. Nach Verlauf von einer Minute etwa steigt hierauf das Thermometer Anfangs rasch, dann immer langsamer und nach 6 Minuten etwa hört die weitere Temperaturzunahme auf. Die Wärmemenge berechnet sich für 1 Aeq. = +0,58 Cal. (vom Anfange der Auflösung an gerechnet). Hieraus ergiebt sich, dass zuerst eine einfache Auflösung des wasserfreien Salzes und danach eine Verbindung desselben mit Wasser erfolgt. Setzt man der Lösung nachher 1 Aeq. Kali zu, um das Salz in neutrales zu verwandeln, so tritt eine Wärmeentwickelung von +17,11 ein. Würde man mit einer äquivalenten Menge wasserhaltigen zweifach sauren Salzes, S_2O_8KH, operirt haben, so hätte man +16,24 erhalten. Die Differenz 17,11—16,24 = 0,87 muss daher zu +0,58 addirt werden gleich +1,45 als Ausdruck für die Wärmetönung bei der Umwandlung des wasserfreien festen Disulphates in gelöstes Disulphat. (Ann. chim. phys. [4] **30**. 442.)

Sharples, *Gewinnung von Cäsium*. Lepidolith wird fein gepulvert und mit Fluorwasserstoffsäure erhitzt, bis er vollständig zersetzt ist; hierauf wird durch Salzsäure die Kieselfluorwasserstoffsäure und die überschüssige Fluorwasserstoffsäure ausgetrieben, dann die rückständige Masse gelinde erhitzt und nach der Abkühlung mit heissem Wasser behandelt. Die wässrige Lösung wird filtrirt, auf ein geringes Volumen eingedampft und mit überschüssiger starker Salzsäure versetzt. Tritt ein Niederschlag ein, so setzt man so viel Wasser hinzu, bis sich der Niederschlag wieder löst und vermischt dann mit einer conc. Chlorzinnlösung, wobei man jedoch jeden Ueberschuss vermeidet. Das Doppelsalz scheidet sich alsbald aus und kann durch Auflösen in Wasser und Wiederfällen mittels Salzsäure gereinigt werden. Aus der wässrigen Lösung fällt man dann das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat zur Trockne. (Amer. Chemist. 1873. 453.)

C. Marignac, Ueber die *Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes* und über dessen übersättigte Lösungen. (Arch. sc. phys. nat. **48**. 120.)

R. A. Wawrinsky, Darstellung von *reinem Silber*. Das von Graeger empfohlene Verfahren (C.-Bl. 1872. 51. 178) hat Vf. im Allgemeinen recht gut und auch wenigstens theilweise seinem Zwecke entsprechend gefunden. Einige Einwendungen aber sieht er sich veranlasst dagegen zu erheben. Auch bringt er einige Modificationen an, welche geeignet sind, das Verfahren zu vereinfachen und praktischer zu machen. Zunächst wird erwähnt, dass man, anstatt die überschüssige Salpetersäure in der anfänglichen Lösung zu neutralisiren, letztere besser verdunsten und dadurch den grössten Theil der Salpetersäure verjagen soll, weil ein grosser Ueberschuss von salpeters. Kalk später die Zersetzung des Kupfersalzes beim Kochen mehr oder weniger verhindert. Ferner fand Vf. bei allen seinen Versuchen, dass bei der Temperatur von 75—85° C. auch stets etwas Silbersalz zersetzt und mit dem Präcipitate von kohlens. Kupferoxyde gefällt wird, wodurch ein Verlust von Silber entsteht, der allerdings unbedeutend ist, immerhin aber ein Verlust bleibt, welcher bei dem Graeger'schen Verfahren nicht zu vermeiden ist. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass man bei der ganzen Arbeit chlorfreie Salpetersäure benutzen muss und ebenso so viel wie möglich chlorfreien kohlens. Kalk und Soda, weil sonst durch Ausfällung von Chlorsilber Verlust entsteht. Um diesem Verluste von Silber zu entgehen, hat Vf. auf Anregung Almén's Versuche darüber angestellt, ob es nicht besser sei, statt kohlens. Kalkes kohlens. Magnesia zur Ausfällung des Kupfers zu benutzen u. fand, dass schon gewöhnliche Magnesia alba bei sehr niedriger Temperatur (40—50° C.) das Kupfersalz zersetzt, während die Zersetzung des Silbersalzes nicht unter etwa 60° bemerkbar wird. Hält man die erstgenannte Temperatur ein, so erhält man einen Niederschlag von kohlens. Kupferoxyd, welcher sich rascher absetzt als der durch kohlens. Kalk bewirkte und deshalb höchstens eine ganz geringe Spur Silber enthält. Im Uebrigen verfährt man damit in der von Graeger angegebenen Weise. Für noch besser hält es Vf. jedoch, überhaupt keine Temperaturerhöhung eintreten zu lassen, da das Kupfersalz schon in der Kälte durch Zusatz von Magnesia zersetzt wird, während dies mit dem Silbersalze erst in sehr langer Zeit, wenn längst alles Kupfersalz zersetzt worden, der Fall ist. Die Zersetzung ist bei diesem Verfahren allerdings sehr langsam, aber sie kann durch wiederholtes Umschütteln beschleunigt werden, wobei das Kupfersalz ebenso rasch wie bei erhöhter Temperatur gefällt wird und wobei man den Vortheil hat, auch nicht eine Spur Silber zu verlieren. Man darf indessen den Process nicht zu lange währen lassen, weil sonst auch das Silbersalz zersetzt wird; jedoch nicht vor Abscheidung des sämmtlichen Kupfers. Wendet man bei diesen Versuchen basisch kohlens. Magnesia oder gewöhnliche Magnesia alba an, so ist es zweckmässig, die-

selbe vor dem Zusatze zur Silberlösung mit einigen Tropfen Salpetersäure umzuschütteln, weil sonst selbst in der Kälte etwas Silbersalz zersetzt wird. (N. Jahrb. Pharm. **40**. 217.)

Alfr. Riche, Untersuchungen über die *Legirungen*. Von den zahlreichen Resultaten dieser umfangreichen Arbeit mögen nur folgende auf physikalische und chemische Eigenschaften der Kupferzinnlegirungen bezügliche hervorgehoben werden. Legirungen von Kupfer und Zinn nach Atomverhältnissen erleiden mit Ausnahme derer nach den Formeln $SnCu_3$ und $SnCu_4$ beim Erstarren eine mehr oder weniger grosse Entmischung, so dass die fest gewordene Masse in ihren verschiedenen Partien eine verschiedene Zusammensetzung zeigt, wie folgende Tabelle darthut:

Zusammensetzung		Zinn p. c. im oberen Thl. d. Fuss	Zinn p. c. im unteren Barrens Haupt	Zinn p. c. im letzten Erstarrungsproducte	Eigenschaften
Sn_3Cu	Cu 9,73 Sn 90,27	87,87	92,90	98,50	Zinnweiss weich wie dieses Metall und nicht krystallinisch.
Sn_5Cu	Cu 15,21 Sn 84,79	83,15	78,90	96,99	Zinnweiss krystallinisch nach langsamer Abkühlung.
Sn_2Cu	Cu 21,21 Sn 78,79	81,81 74,97	84,56 77,40	94,40	Zinnweiss krystallinisch; ziemlich hart.
$SnCu$	Cu 34,99 Sn 65,01	58,11 55	75,83 80	82,83	Weissgrau krystallinisch; brüchig.
$SnCu_2$	Cu_2 51,84 Sn 48,16	—		50,42	Bläulichgrau krystallinisch wie Zink; sehr brüchig.
$SnCu_3$	Cu_3 61,79 Sn 38,21	37,29	37,66	Vor d. Schmelzung 37,37. Nach 4 Schmelz. an der Luft 37,30	Bläulich feinkörnig; lässt sich im Mörser pulvern.
$SnCu_4$	Cu_4 68,28 Sn 31,72	30,44	30,83	30,91	Weiss, blätterig zerbrechlich wie Glas.
$SnCu_5$	Cu_5 72,91 Sn 27,09	27,15	26,78	27,76	Gelblichweiss krystallinisch; sehr hart.
$SnCu_6$	Cu_6 76,31 Sn 23,69	23,37	23,69	25,17	Gelblich feinkörnig; sehr hart; hämmerbar in Rothglühhitze.
$SnCu_7$	Cu_7 79,02 Sn 20,98	21,00	21,32	24,85	Ebenso
$SnCu_8$	Cu_8 81,15 Sn 18,85	18,88	18,56	24,60	Ebenso
$SnCu_{10}$	Cu_{10} 84,33 Sn 15,67	15,18	15,18	20,06 24,50	Stärker gelb; ausserordentlich zähe.
$SnCu_{15}$	Cu_{15} 89,00 Sn 11,90	„		13,10	Kanonenbronce.

Die Legirung $SnCu_3$ hat folgende Eigenschaften: Ihre Farbe ist von der der anderen ganz verschieden; sie ist pulverisirbar, erstarrt fast ganz gleichmässig, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern und ihre Contraction ist in Vergleich mit allen anderen Legirungen die bedeutendste. (Ann. chim. phys. [4] **30**. 351.)

4. Organische Chemie.

H. Kolbe giebt zu der Abhandlung von Berthelot über die *Darstellung von Propionsäure* mittels Kohlenoxyd (C.-Bl. 1873. 306) folgende Bemerkung: „Es ist mir nicht möglich, zu verstehen, auch nicht zu errathen, wie sich Berthelot die Isomerie des propions. Baryts und des von ihm äthylameisensaurer Baryt genannten Salzes vorstellt, und wie er sich den Verlauf der beiden chemischen Processe denkt, wodurch die eine und die andere Verbindung entsteht. Weder seine Worte noch seine Formeln können als präcise Ausdrücke eines klaren Gedankens gelten. Ja, ich bezweifle, dass Berthelot sich selbst über das klar ist, was er erklären will. Da ich aus eben diesem Grunde nicht im Stande war, aus Berthelot's Abhandlung über jene Fragen Belehrung zu schöpfen, so habe ich versucht, selbst den Schlüssel zur Erklärung der von B. mitgetheilten Daten zu finden. Ich

theile hier kurz das Ergebniss meiner Erwägungen mit, auf die Gefahr hin, dass B. nachträglich vielleicht behauptet, ich habe eben das ausgesprochen, was er gemeint habe. Denn je undeutlicher man sich über eine Sache ausspricht, desto leichter ist es, nach wirklichem Verständnisse der Sache den unklaren Worten eine Deutung zu geben.

Wenn Kohlenoxydgas auf Aethyloxydbaryt, oder, wie Andere es nennen, auf Bariumäthylat, C_2H_5OBa, einwirkt, so kann propions. Baryt einfach dadurch entstehen, dass sich CO zwischen das Aethyl und den Sauerstoff, welcher als Copula das Aethyl mit dem Barium verbindet, einschiebt, was folgende Gleichung ausdrücken mag:

$$\underbrace{(C_2H_5)OBa}_{\text{Bariumäthylat}} + CO = \underbrace{(C_2H_5)COOBa}_{\text{propions. Baryt.}}$$

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich meine, dass man ziemlich allgemein die Propions. als das Derivat der Ameisensäure auffasst, welches ein Atom Aethyl an Stelle des Wasserstoffatomes im Formyl der Ameisensäure enthält. Sie ist demnach Aethylameisensäure. B. scheint diese Vorstellung nicht zu theilen, denn er nennt Aethylameisensäure nicht die Propionsäure, sondern die mit derselben isomere Verbindung, deren Barytsalz er neben etwas Propionsäure durch Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Bariumäthylat als Hauptproduct der Reaction gewonnen hat, welches Salz in Berührung mit Wasser sich in Alkohol und ameisensauren Baryt umsetzt. Die Bildungsweise dieses letzteren Körpers, sein Verhalten gegen Wasser und seine Isomerie mit dem propionsauren Baryt ist leicht zu erklären durch die Vorstellung, dass das Kohlenoxyd bei der Einwirkung auf Bariumäthylat mit einem der fünf Wasserstoffatome des Aethyls in Verbindung tritt, damit das Radical „Formyl" bildend, und dass dieses in dem übrigens unverändert bleibenden Bariumäthylate das eliminirte Wasserstoffatom des Aethyls einfach substituirt, was folgende Gleichung symbolisch ausdrücken mag:

$$C_2H_5OBa + CO = C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\HCO\end{matrix}\right\}OBa$$

Bariumäthylat — formylirtes Aethylat d. Bariums.

Ich stelle schliesslich noch die rationellen Formeln jener beiden isomeren Verbindungen, welche meine Vorstellung von ihrer chemischen Constitution ausdrücken sollen, unter einander:

Aethylameisensaurer Baryt d. i. propionsaurer Baryt	$(C_2H_5)COOBa$
Formylirtes Aethylat des Bariums Berthelot's äthylameisens. Baryt	$C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\HCO\end{matrix}\right\}OBa.$

Ich bemerke noch, dass ich mir eine Aethylameisensäure, welche nicht Propionsäure ist, nicht denken kann. Möchte doch B. klarer und deutlicher, als es in obiger Abhandlung geschehen ist, sich darüber aussprechen, wie er sich den chemischen Verlauf bei der Bildung seines äthylameisensauren Baryts denkt." (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 27.)

A. Cahours, Ueber *neue Derivate des Butyls*. Vf., im Besitze grösserer Quantitäten von reinem Gährungsbutylalkohol hat eine Reihe bisher unbekannter Metallderivate desselben dargestellt. Dieser Alkohol, obgleich primär, ist doch von dem normalen Butylalkohole verschieden und das wahre Homologe des Methyl-, Aethyl- und Propylalkoholes. Er hat bekanntlich einen etwas niedrigeren Siedepunkt als die Theorie verlangt, und die gleiche Differenz findet sich auch in einigen seiner Aether wieder. Neuerlich haben Pierre und Puchot gezeigt, dass die Buttersäure dieses Alkoholes bei 155,5° siedet, während die Buttersäure von Pelouze und Gélis, durch Gährung von braunem Zucker bei Gegenwart von faulendem Caseïn erhalten, sowie auch die von Chevreul durch Verseifung des Butyrins erhaltene bei 164° sieden. Es war nach diesen Beobachtungen wahrscheinlich, dass die organisch metallischen Derivate des Gährungsalkoholes in Bezug auf ihre Siedepunkte analoge Differenzen zeigen würden, und dies ist durch den Versuch bestätigt worden. Der Alkohol, welcher zu den vorliegenden Versuchen verwendet wurde, siedete von dem ersten bis zu dem letzten Tropfen regelmässig zwischen 108 und 109°, also 5 bis 6° niedriger als der normale Alkohol.

Stanbutyl, $Sn(C_8H_9)_3J$, erhalten durch Erhitzen von Butyljodür mit Zinnnatrium (6 p.c. Natrium enthaltend) im geschlossenen Gefässe auf 100°, siedet bei 292—296°; hellgelbes klares Oel, dessen Dichte 1,540 bei 15°; schwach aromatisch riechend. Mit feuchtem Aetzkali destillirt, giebt es ein stark basisches Oxyd, welches mit Säuren im Allgemeinen gut krystallisirende Salze bildet. — Bei der Einwirkung des Zinnnatriums auf Butyljodür entsteht übrigens noch ein zweites krystallinisches Stanbutyl, wahrscheinlich von der Formel $Sn_2(C_8H_9)_2J_2$.

Mercurbutyl wird erhalten durch Einwirkung von 2 proc. Natriumamalgam auf Butyljodür, welches mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Essigäther vermischt ist; eine farblose Flüssigkeit, zwischen 205 und 207° siedend, spec. Gew. 1,835 bei 15°, in der Kälte sehr schwach, beim

Erwärmen stärker riechend, sehr leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, ebenso in Alkohol und Aether. Mit frisch gefälltem Silberoxyde und Wasser erhitzt, zersetzt es sich in Jodsilber und *Mercurosobutyloxyd*, $Hg(C_8H_9)OHO$, welches, über Schwefelsäure getrocknet, kleine Krystalle bildet und mit Säuren im Allgemeinen wenig lösliche Salze giebt.

Zinkbutyl, erhalten durch Einwirkung von Zink auf das vorige; farblose, an der Luft starke, sich selbst entzündende Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, wird durch Wasser lebhaft zersetzt, siedet zwischen 185 und 188°. Phosphor- u. Arsenchlorür wirken zersetzend darauf ein, wahrscheinlich unter Bildung der entsprechenden Phosphine und Arsine. Gepulvertes Arsen giebt mit Butyljodür bei 175 bis 180° röthliche Krystalle, welche eine Verbindung von Arsenjodür und Tributylarsin sind.

Aluminiumbutyl, $Al_2(C_8H_9)_3$, erhalten durch Einwirkung von Aluminium auf Mercurbutyl; farblose, an der Luft starke weisse Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, mit leuchtender Flamme brennend, durch Wasser unter Entstehung von Butan und gelatinöser Thonerde zersetzt werdend.

Silicobutyläther, $Si(C_8H_9)_4O_8$, wird erhalten durch Einwirkung von $SiCl_4$ auf wasserfreien Butylalkohol; siedet zwischen 256 und 260°; farblose, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, an Butylalkohol erinnerndem Geruche; spec. Gew. 0,953 bei 15°; mischt sich nicht mit Wasser, verändert sich in Berührung mit demselben nur langsam und kann damit selbst einige Minuten lang ohne die geringste Veränderung gekocht werden; durch Kalilauge wird der Aether in der Wärme rasch zersetzt unter Entwickelung von Butylalkohol und kiesels. Kali. An feuchter Luft verändert er sich äusserst langsam und giebt erst nach sehr langer Zeit Kieselsäure.

Oxalobutyläther, $C_4O_4(C_8H_9)_2O_4$, entsteht leicht durch Destillation eines Gemenges von theilweise entwässerter Oxalsäure und wasserfreiem Butylalkohol; farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem und aromatischem Geruche, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, spec. Gew. 1,002 bei 14°; wird durch kaltes Wasser sehr langsam zersetzt, durch siedende Kalilauge aber rasch in Oxalsäure und Butylalkohol gespalten; mit alkoholischem Kali in einer solchen Menge, dass es nur eins der beiden Aequivalente Butyl ersetzen kann, giebt es ein in perlmutterglänzenden Gruppen krystallisirendes Salz, *Kalium-Oxalobutylat*, wässeriges Ammoniak verhält sich ähnlich und giebt *Oxamin;* alkoholisches Ammoniak in kleinen Mengen zugefügt, giebt *Oxamobutyläther* (Butyloxamethan), welches sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in Form schöner Prismen abscheidet. (C. r. **77**. 1403.)

Lorin, Ueber die *Oxaline*, eine neue Classe von Aethern mehratomiger Alkohole. (Ann. chim. phys. [4] **30**. 447; C.-Bl. 1873. 691.)

Personne, Ueber die *Sulphosäuren des Pyrogallols*. Wenn man das Pyrogallol mit Schwefelsäure zusammenbringt, so findet Temperaturerhöhung statt und die Mischung gesteht nach einiger Zeit zu einem dicken Breie. Das entstandene Product ist die Disulphosäure, $C_6H(OH)_2(SO_3H)_2$; dieselbe krystallisirt u. enthält 3 Mol. Krystallwasser. Ihr saures Bariumsalz, $[C_6H(OH)_2(SO_3H)(SO_3)]_2Ba$. bildet krystallinische, sehr wenig lösliche Krusten, die $2\,H_2O$ enthalten. Versucht man, die Säure vollständig mit Barytwasser zu sättigen, so tritt blaue Färbung ein und die Flüssigkeit setzt ein indigoblaues unlösliches Pulver ab, welches durch Reductionsmittel entfärbt wird. Nimmt man die Sättigung bei Luftabschluss vor, so erhält man ein weisses krystallinisches Salz, das sich an der Luft blau färbt. Man verwandelt die Disulphosäure in die schon bekannte Monosulphosäure, $C_6H_3(OH)_2(SO_3H)$, indem man erstere mit Wasser bei 125° theilweise verseift. Die Monosulphosäure krystallisirt und enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das Barytsalz ist leichter löslich als das der Disulphosäure und krystallisirt in klinorrhombischen Pyramiden. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Baryt tritt eine violette Färbung ein, welche in Gelb übergeht. (Bull. soc. chim. Par. **20**. 531; Ber. Chem. Ges. **6**. 1419.)

Bennewitz, Ueber *Amido- u. Diazophenolsulphosäuren*. Anschliessend an die von ihm mit Schmitt gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen (C.-Bl. 1874. 5) theilt Vf. noch einige Beobachtungen mit, welche er beim Studium der Amidophenolsäuren gemacht hat. Beim Behandeln von Dichlorazophenol mit saurem schwefligs. Natron entsteht Amidophenolsulphosäure. Dieselbe wurde in Ammoniak gelöst, filtrirt, mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Sie lieferte bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_6H_3\{(OH)(NH_2)(SO_2OH)$ entsprechen. Die aus Amidophenol und rauchender Schwefelsäure dargestellte Schwefelsäure wurde nicht analysirt. Ihre Krystallformen, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen bewiesen vollkommen ihre Identität mit der aus Dichlorazophenol gewonnenen Säure. Auch bei dieser Darstellung fand Vf., dass die Ausbeute die theoretisch berechnete war; im Filtrate von der ausgeschiedenen Säure konnte er keine Spur Amidophenol mehr nachweisen. Was die näheren Eigenschaften der Orthoamidophenolsulphosäure betrifft, so verweist Vf. auf die Post'sche Notiz. Die darin angegebenen Eigenschaften stimmen mit den von ihm beobachteten vollkommen überein. Post führt u. A. an, dass die Lösung der Säure im Wasser beim Kochen partielle Zersetzung erleidet. Vf. hat gefunden, dass, da diese Zerlegung wahrscheinlich in einer Oxydation besteht, Zusatz

reducirender Reagentien, wie schweflige Säure, Zinnchlorür etc., dieselbe verhindert. Das Barytsalz wurde dargestellt durch Behandlung der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium. — *Orthodiazophenolsulphosäure* $C_6H_3\begin{cases}N=N-OH\\OH\\SO_2OH\end{cases}$ wurde erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit Wasser fein angeriebene Säure als grünliches Pulver, das auf dem Platinbleche rasch mit russender Flamme unter Abscheidung von schwer verbrennbarer, schwammiger Kohle verbrennt. Aus heissem Wasser lässt sich die Säure umkrystallisiren, wird aber beim längeren Kochen roth. Im reinen Zustande ist sie farblos, bekommt aber nach kurzer Zeit und beim Umkrystallisiren eine schwach rothe Färbung. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und krystalisirt daraus in irisirenden, diamantglänzenden, rhombischen Täfelchen. Dieselbe Verbindung lässt sich, wenn auch nicht mit Vortheil, durch Lösen der Amidosäure in Salpetersäure oder mittelst salpetrigs. Kalis und Salzsäure darstellen. Auf diese Weise gewonnen, erhält man sie meist von blassgelber Farbe. Mit Säuren verbindet sich die Diazophenolsulphosäure nicht, sie ist von schwachsaurem Geschmacke und verbindet sich mit Basen zu höchst unbeständigen Salzen, die sich schon in der Kälte rasch zersetzen. Nur mit Ammoniak bekam Vf. ein in gelben Blättern krystallisirendes Salz, mit den andern Basen zerlegt sie sich rasch unter Braunfärbung und Abscheidung humusartiger Massen. Eigenthümlich ist ferner, dass Vf. diese Diazoverbindung auch erhielt, als er die Amidosäure mit Salpetersäure und Harnstoff erwärmte. Da der Harnstoff die Bildung der salpetrigen Säure verhindert, so kann sich die Entstehung der Diazosäure in diesem Falle nur durch die Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_2OH\end{cases}+NO_2H=C_6H_3\begin{cases}N+N=OH\\OH\\SO_2OH\end{cases}+H_2O+O$$

erklären. Doch wagt Vf. nicht, diese Erklärung als bewiesen hinzustellen. Wasserstoff in statu nascendi wirkt in saurer Lösung sehr lebhaft auf die Diazosäure unter Rückbildung der Amidosäure ein:

$$C_6H_3\begin{cases}NN+=OH\\OH\\SO_2OH\end{cases}+6H=C_6H_3\begin{cases}NH_2\\OH\\SO_2OH\end{cases}+H_2O+NH_3$$

Bei dieser Reaction wird die Hälfte des in der Diazosäure enthaltenen Stickstoffes als Ammoniak abgespalten. Die Metaamidophenolsulphosäure, dargestellt durch Behandlung von Metaamidophenol mit rauchender Schwefelsäure, liefert, mit denselben Reagentien behandelt, die entsprechenden Verbindungen. Die Diazosäure, welche in schönen, gelblichen Nadeln krystallisirt, ist in Wasser weit löslicher als die Orthosäure und bedeutend leichter zersetzbar. (J. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 50.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. v. Wolff, *Wasserculturen; über den Einfluss verschiedener Mengen von Phosphorsäure auf die Entwicklung der Haferpflanze.* Die Versuche wurden in sogen. Zuckergläsern von je 1600 C.-C. Inhalt in der Weise angestellt, dass in jedem Glase 6 Haferpflanzen vom Keime an bis zur Reife vegetirten, Die Concentration der Lösung war überall $^1/_4$ pro mille und zwar wurde diese Concentration während der Vegetationszeit durch Zusatz der entsprechenden Nährstoffmenge dreimal (von etwa 3 zu 3 Wochen) aufs Neue hergestellt, so dass im Ganzen den Pflanzen in jedem Glase 1,6 Grm. Gesammt-Nährstoff zur Verfügung standen, mit Einschluss der Stickstoffnahrung (Salpetersäure), welche fast die Hälfte von dem ganzen Gewichte der aufgelösten Salze ausmachte. Die Lösungen verhielten sich nur im Phosphorsäuregehalte, wie unten angegeben ist, von einander verschieden, bezüglich aller anderer Nährstoffe aber fast ganz gleich. Wenn die Blätter der jungen Pflanzen eine Neigung zum Gelbwerden zeigten, wurde eine kleine Menge von Ferrosulphat (pro Glas nur 2 oder höchstens 4 C.-C. einer Lösung, welche in 100 C.-C. 1 Grm. des Salzes enthielt) hinzugefügt; nach erfolgter Halmbildung war ein derartiger Zusatz nicht mehr erforderlich. Die sämmtlichen Nährstofflösungen waren frei von Kieselsäure und auch in der Asche der geernteten Haferpflanzen wurde stets nur sehr wenig, höchstens 1 bis 2 p. c. Kieselsäure gefunden. Die hier zunächst in Betracht kommenden Zahlen, überall auf je 1 Glas und 1 Jahrgang berechnet, sind folgende:

Nr. des Versuches	Phosphors. in der Lösung Milligrm.	Trockensubst. d. ganz. Pfl. Grm.	Phosphorsäure in Proc. der Trockensubst.	Trockensubst. in Körnern Grm.	Trockensubst. in Stroh Grm.	Verhältn. von Körnern zu Stroh wie	Phosphors. in Proc. d. Reinasche: Körner u. Stroh zus.	Phosphors. in Proc. d. Reinasche: Stroh allein	Phosphors. in Proc. d. Reinasche: Körner allein
1	230,4	20,712	1,11	5,817	11,054	1:1,90	23,6	18,9	43,8
2	155,4	18,646	0,83	3,361	10,931	1:3,25	16,7	11,8	40,6
3	97,9	18,303	0,53	2,711	11,052	1:4,07	12,3	7,9	39,3
4	49,4	15,559	0,33	2,474	10,234	1:414	9,5	4,4	37,7
5	33,0	11,470	0,28	1,766	7,258	1:4,11	—	—	—
6	24,8	8,944	0,27	1,771	5,224	1:2,95	7,4	4,7	39,4
7	14,8	5,465	0,27	1,043	3,014	1:2,90	—	—	—
8	0	2,048	?	0,341	1,059	1:3,20	—	—	—

Die Zahlen für Nr. 5, 7 und 8 beziehen sich auf Versuche, welche nur in einem einzigen Jahrgang (1873) ausgeführt wurden; alle übrigen sind die Mittel aus 4 aufeinanderfolgenden Jahrgängen, in welchen Vf. die Versuche stets in gleicher Weise und mit ziemlich gleichen Resultaten wiederholte. In Nr. 1 bis 3 ist die Menge des durchschnittlich producirten Strohes (1/2 Zoll über dem Wurzelknoten abgeschnitten) eine fast absolut gleiche; in Nr. 4 vermindert sich dieselbe ein wenig, von Nr. 5 bis 8 dagegen sehr bedeutend und ganz entsprechend der geringen Menge der dargebotenen und aufgenommenen Phosphorsäure. Man kann daraus entnehmen, dass, wenn wegen Mangel an aufnehmbarer Phosphorsäure der Gehalt davon in der Trockensubstanz der ganzen Pflanze bis auf 0,38 p. c. und noch etwas tiefer sinkt, die Pflanze in allen ihren Theilen zu einer geringeren Ausbildung gelangt. Es befindet sich dies auch im Einklange mit den Untersuchungen des unter normalen Verhältnissen gewachsenen Feldhafers, welcher bei guter Ausbildung in der Trockensubstanz (Stroh und Körner zusammengerechnet) durchschnittlich 0,44 p. c. Phosphorsäure enthält.

Sehr bemerkenswerth ferner ist es, dass in Nr. 1 bis 3, wo das Strohgewicht ein fast gleiches war, die Körnerbildung mit der Steigerung der Phosphorsäurenahrung entschieden eine immer vollkommnere wurde. Dies war ganz besonders bei Nr. 1 zu beobachten, denn in der betreffenden Lösung hatten die Pflanzen ohne Ausnahme in jedem Jahre eine reichliche Anzahl von Körnern gebildet (jährlich 140 bis 220, durchschnittlich 180) vollkommene Körner, von denen 1000 Stück im lufttrocknen Zustande 38,2 Grm., wasserfrei 32,5 Grm. wogen), während in allen an Phosphorsäure ärmeren Lösungen die Körnerbildung, je nach den Witterungs- und sonstigen Verhältnissen, eine sehr wechselnde und stets weit geringere war. Man kann daher den körnertragenden Pflanzen an Phosphorsäure kaum jemals zu viel zur Aufnahme darbieten, während dies bezüglich der Stickstoffnahrung und auch des Kali's unter Umständen allerdings der Fall ist. Die grössere Phosphorsäuremenge wirkt immer wenigstens insofern günstig, als unter ihrem Einfluss die reichliche und vollkommene Körnerbildung um so mehr gesichert ist, wenn auch die geerntete Körnermenge bei weniger Phosphorsäurenahrung unter besonders günstigen äusseren Umständen eine eben so grosse sein kann.

In der Reinasche der Körner ist der procentische Gehalt an Phosphorsäure keinen grossen Schwankungen unterworfen und beträgt durchschnittlich 40,2 p. c., sehr nahe übereinstimmend mit dem Gehalte der kieselsäurefreien Reinasche der Körner des Feldhafers = 41,3 p. c.; auf die Trockensubstanz der Körner berechnet ist die Differenz eine etwas grössere (bei Wasserhafer = 1,00 p. c. und bei Feldhafer = 0,723 p. c.), aber doch bei Weitem nicht so gross und so schwankend, wie für die Trockensubstanz des Strohes sich ergiebt (Feldhafer durchschnittlich = 0,220 und Wasserhafer von 0.189 bis 0,813 p. c.). In Procenten der Reinasche sinkt die Phosphorsäuremenge bei dem Stroh des Wasserhafers nach den obigen Versuchen schliesslich auf 4,4 p. c., während dieselbe in der kieselsäurefreien Asche des Strohes vom Feldhafer im Mittel 9,1 p. c. beträgt.

Nach dem Mitgetheilten scheinen in der That die Wasserculturen recht wohl dazu benutzt werden zu können, um über das Minimum der einzelnen Nährstoffe, welches noch zur vollkommenen Ausbildung einer Pflanze erforderlich ist, Aufklärung zu erhalten. Der Vortragende erwähnt noch, dass er im Jahr 1868 in kleineren Zuckergläsern, von nur 800 C.-C. Inhalt, und zwar in 6 Versuchen sehr übereinstimmend und bei ebenfalls 1/4 pro mille Concentration der Nährstofflösung noch etwas günstigere Resultate erzielt hat, nämlich zusammen 37,310 Grm. Stroh und 20,652 Grm. Körner (wasserfrei) und dass hierbei die Gesammt-Reasche 3,13 p. c. und die Phosphorsäuremenge 0,608 p. c. von der Trockensubstanz der ganzen Pflanze (Körner und Stroh zusammengenommen) betrug. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Wiesb. 1873. 116.)

Julius Schröter, Die Einwirkung der *schwefligen Säure auf die Pflanzen.* (Landwirthsch. Versuchs-St. **16.** 447.)

W. O. Focke, Ueber die *Vermehrung der Weiden.* (Landwirthsch. Versuchs-St. **16.** 443.)

Fausto Sestini, Historisches über die *Absorptionskraft des Bodens*. (Landwirthsch. Versuchs-St. **16**. 409.)

H. F. Hance, Ueber die Abstammung der im Handel vorkommenden *Chinawurzel*. (Arch. Pharm. [3] **3**. 521.)

H. Weiske, Notiz zur *Rothfärbung der Knochen durch Krappfütterung*. Es ist eine bekannte und in neuerer Zeit besonders von Lieberkühn (Archiv für Anatomie 1864 Heft 5. pag. 598 und Marburger Sitzungsberichte Nr. 10) und Kölliker (Würzburger phys. med. Verhandl. 1872. **3**. pag. 215) zum Studium der Knochenbildung u. s. w. verwendete Erscheinung, dass bei Fütterung mit Krapp die Knochen der betreffenden Thiere in Folge Fixirung des Krappfarbstoffes roth gefärbt werden. Zur weiteren Beurtheilung dieser Thatsache wurden auf der Versuchsstation zu Proskau eine Anzahl Kaninchen, von denen die jüngsten circa 6 Wochen und die ältesten circa 6 Monate alt waren, längere Zeit ausschliesslich mit Kleie, der 5 p. c. feingemahlene Krappwurzel zugesetzt war, gefüttert. Am 7. Sept. 1872 wurde mit der Fütterung begonnen; die Thiere nahmen das vorgesetzte Futter, von dem sie nach Belieben fressen konnten, ohne Schwierigkeit an, doch starben im Laufe der Zeit besonders von den jüngeren Thieren mehrere (vielleicht in Folge von NaCl-Mangel? Vergl. G. Bunge: Ueber die Bedeutung des NaCl etc. Zeitschrift für Biologie. **9**. 104). In verschiedenen Zeitabschnitten wurden einzelne Thiere getödtet, ihre Knochen präparirt und in Bezug auf Rothfärbung untersucht, wobei sich Folgendes ergab:

Nach 3tägiger Fütterung erwiesen sich mikroskopisch bei einem circa 6 Wochen und einem circa 6 Monate alten Kaninchen die jüngsten Knochenzellen an der Ossificationsgrenze des Intermediärknorpels (Femur) bereits roth gefärbt; makroskopisch liess sich die Rothfärbung bei den Knochen des jüngeren Thieres nicht, bei denen des älteren Thieres nur schwach wahrnehmen. Dasselbe Verhalten zeigten die Knochen zweier circa 6 und 9 Wochen alter Thiere nach 5 und 9tägiger Krappfütterung. Die Röthung war makroskopisch hier immer noch nicht zu bemerken, wohl aber ganz deutlich bei den Knochen eines ebenfalls 9 Tage mit Krapp gefütterten circa 6 Monat alten Kaninchens; jedoch beschränkte sich dieselbe auch hier nur auf die in Verknöcherung begriffenen Enden. Nach 14tägiger Krappfütterung waren bei den Röhrenknochen eines circa 3 Monat alten Thieres nicht nur die jüngst gebildeten Producte des Intermediärknorpels, sondern auch die Wandungen der Markhöhle und die unter dem Periost liegende Schicht deutlich geröthet. Die Röthung der Markhöhlenwandung erstreckte sich immer weiter nach der Mitte der Diaphyse zu, als diejenige unter dem Periost. Dasselbe Verhalten, nur in etwas stärkerem Maasse, zeigten die Knochen von einem circa 9 Wochen und einem $3^1/_2$ Monat alten Kaninchen nach 21- und 28tägiger Krappfütterung. Wesentlich stärker, jedoch ebenfalls nur an den Enden der Diaphyse war die Färbung nach 34tägiger Fütterung bei den Knochen von circa 4 und 7 Monat alten Thieren; immer trat jedoch die Röthung bei den Knochen der älteren Kaninchen deutlicher hervor, als bei denen der jüngeren.

Wiewohl eine Rothfärbung des ganzen Knochens bis in die Mitte der Diaphyse noch nicht eingetreten war, so wurde doch von jetzt ab (11. Octbr.), da blos noch 2 ältere Thiere zur Verfügung standen, die Krappfütterung unterbrochen und nur reine Kleie gegeben. Der Harn der Thiere, welcher bereits einige Tage nach Beginn der Krappfütterung intensiv roth gefärbt war, behielt diese Färbung noch längere Zeit bei Verabreichung von reiner Kleie. Nach 14 Tagen wurde das eine, nach 28 Tagen das andere Kaninchen getödtet. Sämmtliche Knochen des ersteren circa $7^1/_2$ Monat alten Thieres zeigten eine intensive Röthung, die sich noch weiter nach der Mitte der Diaphyse zu erstreckte, als dies bei den vorhergehenden der Fall war. Dagegen hatte sich die Färbung bei den Knochen des letzteren circa 8 Monat alten Kaninchens bereits vermindert und erstreckte sich, wie früher, mehr auf die Enden der Diaphyse; war jedoch immer noch beinahe von derselben Stärke und in demselben Umfange vorhanden, wie bei den Knochen derjenigen Thiere, welche 34 Tage lang mit ihrer Nahrung Krapp erhalten hatten. Es standen keine mit Krapp gefütterten Kaninchen weiter zu Gebote, um die Zeit des vollständigen Verschwindens der Rothfärbung feststellen zu können.

Der Querschnitt von den Enden der Diaphyse (Femur und Tibia) des nach 14tägiger Unterbrechung der Krappfütterung getödteten Kaninchens erschien dem unbewaffneten Auge homogen roth gefärbt; dagegen liessen sich an den mehr nach der Mitte der Diaphyse zu gewonnenen Querschnitten deutlich 3 ringförmig parallele Schichten erkennen, von denen die innere und äussere roth, die mittlere ungefärbt war. Der Querschnitt von der Mitte der Diaphyse zeigte keine Färbung. Mikroskopisch erwiesen sich in dem Querschliffe von den Enden der Diaphyse sämmtliche Knochenkörperchen gefärbt, während in der Intercellularsubstanz eine Färbung nicht wahrnehmbar war.

Ein stark gefärbter Knochen mit verdünnter Salzsäure behandelt liess den zurückbleibenden Knorpel, besonders nach Zusatz von Alkali, noch gefärbt erscheinen, während der salzsaure Auszug mit Ammoniak versetzt einen Niederschlag von phosphorsauren Erdsalzen etc. gab, welcher keine Spur einer Röthung zeigte. Der Farbstoff war demnach, wie bereits von Lieberkühn angegeben, nicht durch die mineralische, sondern durch die organische

Substanz des Knochens fixirt. Da übrigens die mit Krappfarbstoff versetzten Lösungen verschiedener Mineralsalze oder organische Substanzen (z. B. Leim) auf Zusatz der entsprechenden Reagentien Niederschläge gaben, welche je nach Quantität des zugesetzten Farbstoffes von ganz wechselnder und beliebiger Farbenintensität waren, so kann wohl eine chemische Verbindung zwischen Krappfarbstoff und gefärbter Substanz nicht angenommen werden. (Landwirthsch. Versuchs-St. **16**. 412; vom Vf. mitgetheilt.)

Personne, Ueber die *Conservirung thierischer Stoffe durch Chloral*. Taucht man Muskelfleisch in 10 procent. Chlorallösung und lässt es darauf trocknen, so verwandelt es sich in eine harte Masse, die vollständig das Aussehen des frischen Fleisches beibehält und an der Luft unveränderlich ist. Das Fleisch besitzt durchaus keinen Chloralgeruch, enthält aber bis zu 14 p. c. Chloral chemisch gebunden. Mit Albumin erhält man eine ähnliche Verbindung, die äusserlich dem Albumin gleicht, aber 12,56 p. c. Chlor, oder 17,50 p. c. wasserfreien Chlorals enthält und folglich bei Annahme der Albuminformel von Liebermann folgende Zusammensetzung besitzt: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{11} + 2C_2HCl_3O$. In Anschluss hieran bemerkt **Gautier**, dass sehr verdünnte Blausäure (0,1 proc.) thierische Stoffe vollständig conservirt. (Bull. soc. chim. Par. **20**. 531; Ber. Chem. Ges. **6**. 1419.)

J. Müller, *Carbolisirte Gaze zu dem Lister'schen Verbande*. Diese kann man sich leicht auf folgende Weise darstellen. Feine, vorher gewaschene und wieder getrocknete Gaze oder Mull wird in beliebig grosse Stücke, je nach Wunsch, getheilt und dieselbe ganz wie bei der Darstellung von Waschpapier mit einer vorher geschmolzenen Masse aus 200 Thln. gelbem Wachs, 50 Thln. Oel in 50 Thln. imprägnirt. Je heisser das mittels des Dampfapparates erwärmte Blech, auf dem man die Operation vornimmt, ist, um so weniger Masse verbraucht man und um so schöner wird die Gaze. (Arch. Pharm. [3] **3**. 535.)

Melsens, Ueber die *gefrorenen alkoholischen Getränke*. (L'inst. 1873. 356. 383.)

J. Müller, *Eisenhaltiger Leberthran*. Von Lebert aufgefordert, einen eisenhaltigen Leberthran darzustellen, versuchte Vf sublimirtes Eisenchlorid in dem Verhältnisse von 1:100 im Leberthrane zu lösen. Dasselbe gelang auch vollständig, nur hatte der auf diese Weise dargestellte 1 p. c. Eisenchlorid enthaltende Leberthran eine wenig appetitliche, dunkelviolette, fast schwarze Farbe und wurde schnell ranzig unter Desoxydation des Eisenoxydes zu Eisenoxydul. Vf. verwarf in Folge dessen diese Vorschrift und versuchte nun einen französischen Eisenleberthran, aus benzoës. Eisenoxyd bereitet, nachzumachen. Er stellte denselben auf folgende einfache Weise dar: Ein Theil völlig trocknes benzoës. Eisenoxyd, das man sich selbst mittels einer aus Benzoëharz dargestellten Benzoësäure bereitet (das käufliche benzoësaure Eisenoxyd riecht stets nach Harn und ertheilt dem Leberthrane einen unangenehmen Geruch und Geschmack) wird mit 100 Thln. weissem Leberthrane angerieben, einige Tage unter häufigem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann filtrirt. Man erhält auf diese Weise einen schönen klaren, gelblich braunen, nahezu 1 p. c. benzoës. Eisenoxyd enthaltenden Leberthran. Derselbe wird gut vertragen, das Eisen leicht und schnell aufgenommen. (Arch. Pharm. [3] **3**. 534.)

P. Townsend Austen, Darstellung von *meconsaurem Chinin*. Man vermischt eine alkoholische Lösung von Chinin mit einer eben solchen von Meconsäure und löst den entstandenen Niederschlag in heissem Wasser, worauf sich beim Erkalten schöne Krystalle abscheiden. In diesem Salze wurde das Chinin bestimmt, indem man es in heissem Wasser auflöste, das Chinin durch Ammoniak fällte, wieder mit Aether aufnahm, die ätherische Lösung von der ammoniakalischen trennte, auswusch und verdunsten liess, worauf der Rückstand als Chinin gewogen wurde. Man erhielt auf diese Weise 54,8 p. c. (Amer. Chem. 1873. 410.)

7. Analytische Chemie.

Land, *Bestimmung des Schwefelwasserstoffes* in Mineralwässern durch reines kohlens. Silber. Man setzt frisch bereitetes, noch feuchtes kohlens. Silber zu einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Wassers hinzu, bis der Anfangs schwarze Niederschlag grau oder graubraun wird, was auf einen Ueberschuss des Silbersalzes deutet. Dann schüttelt man, erwärmt gelinde, lässt absetzen, decantirt, entfernt mit vierfach verdünnter Salpetersäure das überschüssige kohlens. Silber, wäscht aus, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und wäscht ihn mit verdünntem Ammoniak, dann mit destillirtem Wasser und zuletzt mit 95 procent. Alkohol aus und wägt. (Amer. Chem. 1873. 453.)

Reichardt, Die *Prüfung des Wassers* für die Zwecke der Gesundheitspflege. (Arch. Pharm. [3] **3**. 481.)

H. Hager, Ueber *die Prüfung des Bromkaliums* nach der Pharmacopoea Germanica. Die Pharmakopöe fordert 1. völlige Abwesenheit von Kalibromat (bromsaurem Kaliumoxyd). 2. Jodkalium und 3. Chlorkalium, 4. eine neutrale Lösung. 1. Beim Uebergiessen der Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure darf sich keine gelbliche oder röthliche Färbung in Folge einer Abscheidung von Brom einstellen ($5KBr + KO,BrO_5$ und $6SO_3$ geben $6[KO,SO_3]$ und $6Br$). 2. Die wässerige Bromkaliumlösung, erst mit etwas rauchender Sal-

petersäure gemischt, dann mit Chloroform versetzt und sanft geschüttelt, soll letzteres ungefärbt lassen. Diese Reaction ist eine sehr elegante, wenn das Bromkalium von broms. Kali frei ist, denn im anderen Falle wird die Jodfarbe vom frei gewordenen Brom verhüllt. Der Gehalt an Salpetrigsäure in der rauchenden Salpetersäure macht nur Jod, nicht Brom frei, und freies Jod wird von Chloroform mit violetrother Farbe gelöst. Da es sich hier nur um kleine Mengen Jod handelt, so genügen wenige Tropfen der rauchenden Salpeters., das Jod frei zu machen. Viel Salpetersäure wirkt auf die Reaction störend. Die in Rede stehende Forderung der Pharmakopöe ist gewissermaassen rigorös, da das im Handel vorkommende jodfreie Brom nicht ausreicht, den Bromkaliumbedarf zu decken u. jodhaltiges Brom verarbeitet werden muss. Spuren Jodkalium hätte man zulassen und die Reaction auf Jod diesem praktischen Verhältnisse anpassen sollen, z. B. die Vornahme der Reaction mit einer Lösung von 1 Grm. Bromkalium in 100 Grm. Wasser u. Zulassung einer schwach rosenrothen Färbung des Chloroforms. Für die pharmaceutische Praxis wäre doch wohl die Anwendung von Eisenchloridlösung statt der rauchenden Salpetersäure bequemer, weil damit sehr entfernte Spuren Jodkalium im Bromkalium kaum angedeutet, damit also der Praxis schon weit angemessenere Resultate erzielt werden. Die der Praxis am meisten convenirende Prüfungsmethode ist jedoch die folgende:

Man reibt 5—6 der gut durchschüttelten Krystalle des Bromkaliums (weil sich das Chlorkalium nicht gleichmässig in den Bromkaliumkrystallen vertheilt findet) in einem Porzellanmörser zu einem Pulver und löst 0,1 Grm. dieses Pulvers in 10—12 C.-C. Aetzammon (von 10 p. c.), giebt dazu mittels eines Glasstabes nur einen Tropfen der Silbernitratlösung und schüttelt um. Eine beim Umschütteln nicht verschwindende Trübung ist Jodsilber. Die Reaction ist ausreichend scharf u. nur höchst entfernte Spuren Jodkalium werden dadurch nicht angezeigt. 3. Die dritte Reaction ist eine sehr scharfe und zeigt selbst sehr kleine Spuren Chlor an. Wenn die Pharmakopöe im Kalidicarbonate starke Spuren Chlorkalium zulässt und sie damit den praktischen Verhältnissen Rechnung trägt, so musste sie auch die Spuren Chlor im Bromkalium zulassen, denn es konnte ihr die Verwendung des Kalidicarbonates zur Bromkaliumbereitung nicht unbekannt gewesen sein. Obgleich ein chlorfreies Bromkalium im Handel eine besondere Seltenheit, und damit die betreffende Forderung der Pharmakopöe und das von ihr vorgeschriebene Reactionsverfahren hinfällig ist, so möge letzteres dennoch, des Studiums halber, hier eine Erklärung erhalten. Wenn Chlornatrium, Kalichromat und conc. Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden, so geht eine bei 118° C. siedende und dann schwere gelbrothe Dämpfe bildende, 1,710 spec. schwere, in Wasser sofort untersinkende dunkle blutrothe Flüssigkeit von der Formel CrO_2Cl_2 über, welche sich beim Durchschütteln mit Wasser unter Erhitzung in Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure umsetzt und die Namen Chlorchromsäure, Chromoxychlorid, Chromdiacichlorid, chromsaures Chromsuperchlorid erhalten hat, $CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2\,HCl$.

Eine entsprechende Bromverbindung giebt es (nach H. Rose) nicht. Werden Bromkalium, Kalidichromat und conc. Schwefelsäure erhitzt, so findet nur eine Bromentwickelung Statt. — Uebergiesst man die Chlorchromsäure mit wässerigem Aetzammon, so findet bei grösseren Mengen Chlorchromsäure die oben erwähnte Umsetzung in Chromsäure und Salzsäure unter starker Wärmeentwickelung und explosiver Heftigkeit Statt. Befindet sich bei der Destillation in der Vorlage etwas kaltes Wasser, so sinken die übergehenden Tropfen sofort unter, sammeln sich am Grunde des Wassers und bleiben hier auch viele Minuten intact. Versetzt man dann die Flüssigkeit der Vorlage mit Aetzammon im Ueberschusse, so erfolgt sofort die Bildung von Chlorammonium und Ammonchromat. Wie alle anderen monochromsauren Salze ist auch das Ammonchromat in seiner wässerigen Lösung von gelber Farbe. Enthält dagegen das Destillat nur Brom, so entsteht auf Zusatz von Aetzammon unter Entweichung von Stickstoff farbloses Bromammonium ($4\,H_3N$ und $3\,Br$ geben $3\,H_4NBr$ und N).

Zur Anstellung der Reaction zerreibt man ca. 1,0 Grm. Bromkalium und ebenso viel Kalidichromat zu einem feinen Pulver, schüttet dieses in eine kleine Tubulatretorte, mit der Vorsicht, den Hals derselben nicht mit dem Gemische innen zu bestäuben, übergiesst hierauf mit ca. 5 C.-C. conc. Schwefelsäure, verbindet die Retorte mit einem Kölbchen, welches einige C.-C. destillirten Wassers enthält, und erhitzt die Retorte mit einer kleinen Weingeistflamme. Man kann auch als Destillationsgefäss einen kleinen Kolben mit kurzem Halse nehmen und ihn mittels Glasrohres mit einer Vorlage verbinden. Da die Dämpfe der Chlorbromsäure sehr schwer sind, so muss der Weg von der kochenden Flüssigkeit bis zum abwärts steigenden Schenkel des Dampfleitungsrohres möglichst kurz sein. Eine Abkühlung der Vorlage ist nicht nothwendig, nur nehme man sich in Acht, von den giftigen Bromdämpfen einzuathmen. Es darf das Experiment überhaupt nicht in dem Apothekenlocale vorgenommen werden.

Wenn nun bei Anwendung dieses Prüfungsverfahrens auf das käufliche Bromkalium immer Spuren Chlorkalium angetroffen werden, die Pharmakopöe in ihrem Mangel an Umsicht auch keine Bezugsquellen chlorfreien Bromkaliums mitgetheilt hat, so muss der Apotheker, wie in anderen Fällen, auch hier corrigirend eintreten und kann er mit Recht

zu der unter Jodkalium angegebenen Reaction auf einen Chlorkaliumgehalt eine Parallele ziehen. Folgendes Verfahren schlägt Vf. vor. 0,1 Grm. des Pulvers aus mehreren Krystallen des Bromkaliums wird in 3—4 C.-C. Wasser gelöst. Ebenso 0,26 Grm. Silbernitrat. Beide Lösungen werden in einem Reagircylinder gemischt, dazu ca 2 C.-C. Salpetersäure gegeben, der Cylinder mit dem Finger verschlossen und nun recht heftig durcheinander geschüttelt. Das Bromsilber (incl. Chlorsilber) scheidet sich sofort ab und durch Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit und nochmaliges Durchschütteln mit Wasser und Decantation ist der Niederschlag genügend ausgewaschen. Zu dem feuchten Niederschlage giesst man nun eine vorbereitete Mischung aus 3 C.-C. Wasser und 3 C.-C. offic. Ammoncarbonatlösung, schüttelt ca. 2 Minuten und filtrirt. Das Filtrat, vorsichtig mit Salpetersäure übersättigt, wird bei Gegenwart von nur Bromsilber auch nur eine schwache opalisirende Trübung, welche die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht aufhebt, erfahren, bei Gegenwart von Chlorsilber aber milchig trübe werden oder einen Chlorsilber-Niederschlag fallen lassen. Diese Prüfungsmethode beruht in der Eigenthümlichkeit, dass beim Versetzen der Brom- und Chlorkaliumlösung mit Silbernitrat zuerst Bromsilber, zuletzt Chlorsilber ausfällt (es muss also die ganze Brom- und Chlormenge an Silber gebunden werden), dann in dem Umstande, dass Bromsilber in kalter verdünnter Ammoncarbonatlösung nur in äusserst minimalen Spuren, Chlorsilber darin aber leicht löslich ist. Nach des Vfs. Dafürhalten dürfte diese Methode zur Erkennung des Chlors neben Brom im Bromkalium für pharmaceutische Zwecke stets ausreichen, indem sie äusserst kleine Spuren Chlor nicht erkennen lässt. (Pharm. C.-H. **14**. 409.)

E. Jacquemin, *Verhalten der Eisensalze zu Pyrogallussäure.* (Ann. chim. phys. [4]. **30**. 566.)

Jul. Löwe, *Untersuchung des chromsauren Bleioxydes auf eine Beimischung von schwefelsaurem Bleioxyde.* Statt der von Duvillier (C.-Bl. 1872. 487) vorgeschlagenen Methode empfiehlt Vf. folgende einfachere. Man schüttelt das fein zerriebene Chromgelb od. Chromroth mit einer mässig starken kalten Auflösung von unterschwefligs. Natron, wodurch alles schwefels. Blei leicht in Lösung geht, während das chroms. Blei von dieser nicht aufgenommen wird. Nach der Filtration kann man die Gegenwart des schwefelsauren Bleies im Filtrate durch eine Auflösung von neutralem chroms. Kali als ausfallendes chroms. Blei qualitativ feststellen. Quantitativ hingegen lässt sich die Menge des aufgelösten schwefels. Bleies hier ermitteln, indem man das Blei aus der Lösung des unterschwefligs. Natrons mittels Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium ausfällt u. das gereinigte Schwefelblei nach bekannten analytischen Methoden in schwefels. Blei zur Wägung überführt, wie Vfs. bereits angeführtes Verfahren bei der Bestimmung des Bleies in seinen Erzen angedeutet hat (C.-Bl. 1873. 617). Nach der Methode von Duvillier bleibt es nämlich immer fraglich, ob der nach der Reduction und Auflösung der gebildeten Chromoxydverbindung restirende unlösliche Rückstand ausschliesslich aus schwefels. Blei und nicht vielleicht noch aus theilweise anderen unlöslichen weissen Beimischungen, wie etwa Schwerspath u. dergl. bestehe. Es fordert somit dieser Rückstand immer eine nachherige qualitative Prüfung und eine ungleich mühsamere quantitative Scheidung, sobald andere Zusätze sich neben dem schwefels. Blei ergeben haben. Die Löslichkeit des schwefelsauren Bleies in unterschwefligs. Natron ist hier für die qualitative Nachweisung und quantitative Feststellung des Bleies in dieser Form ungleich entscheidender, doch lassen sich beide Methoden für den anderen Fall mit Nutzen vereinigen, wenn man nämlich das mit unterschwefligsaurem Natron behandelte und darauf gut abgewaschene chroms. Blei nach Duvillier der Reduction und Auflösung unterwirft oder dem unlöslichen gut ausgewaschenen Rückstande nach der Duvillier'schen Methode den Gehalt an schwefels. Blei mittels unterschwefligs. Natron entzieht. Für die quantitative Bestimmung wäre der Rückstand nach Duvillier in diesem Falle erst zu trocknen und zu wägen und darauf mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu behandeln, wobei das schwefelsaure Blei entweder aus dem Gewichtsverluste od. aus der Lösung von dem unterschwefligs. Natron, wie angegeben, direct zu ermitteln wäre. Dass sich die Lösung von *unterschwefligs. Natron* als gutes *Lösungsmittel für das schwefels. Blei* bei manchen analytischen Untersuchungen mit Vortheil verwenden lässt, zeigt sich ausser dem in der Mineralanalyse schon früher angeführten auch wieder in dem vorliegenden Falle und dürfte sich bei technischen Untersuchungen noch öfter bestätigen. (Polyt. Notizbl. **28**. 369.)

J. König, Die *Bestimmung der Cellulose* und ihre Mängel. (Landwirthsch. Ver.-St. **16**. 415.)

Nowak und **Kratschmer**, Ueber die *Phosphorsäure als Reagens auf Alkaloide.* Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen zeigen, dass die Phosphorsäure mit vielen Alkaloiden eigenthümliche Farbenreactionen, mit einzelnen derselben nebstdem charakteristische Geruchsreactionen entwickelt. Betreffs der ersteren ist die Phosphors. wegen der Reinheit der damit erhaltenen Farbentöne in vielen Fällen der ähnlich wirkenden Schwefelsäure vorzuziehen und bezüglich der letzteren für einige Alkaloide von nicht zu unterschätzendem Werthe. Namentlich wird hierdurch ungleich besser als mit Schwefels.

das Atropin gekennzeichnet, so dass sich nicht nur die Anwesenheit selbst sehr geringer Mengen dieses Alkaloides einem einzelnen Untersuchenden verräth, sondern auch die Möglichkeit geboten ist, mit einer und derselben Probe zu wiederholten Malen die Reaction mit gleicher Intensität hervorzurufen und eine derartige Probe als Corpus delicti den Gerichtsacten beizuschliessen, wodurch die geringe Beweiskraft einer vereinzelten subjectiven Sinnesempfindung zu der einer allgemeinen objectiven Wahrnehmung erhöht wird. (Wien. Anz. 1873. 199.)

8. Technische Chemie.

Heinr. Schwarz, Die *Fettwaaren auf der Wiener Weltausstellung*. (Pol. J. **210**. 380.)

H. Vohl, Ueber die Anwendung der *Seife in der Textil-Industrie*. (Pol. J. **210**. 370.)

E. Kopp, Ueber die *Anilinfarben auf der Wiener Weltausstellung*. (Arch. sc. phys. nat **48**. 105.)

Ch. Girard, Ueber die Anwendung der *Sulphosäure des Diphenylamins bei dem Färben und Zeugdruck in Grün und Schwarz*. (Bull. soc. chim. Par. **20**. 481.)

F. Fink, *Photostereotypie*. Die Ueberzeugung, dass durch die Herstellung druckfähiger Bleiplatten, welche vom Typographen in jedem beliebigen Satz eingeschaltet werden können, sich eine Verdienstquelle für viele Photographen eröffnen dürfte, bewog den Vf., einige Versuche in dieser Richtung zu machen. Die Resultate derselben theilte er in der Versammlung der Wiener photographischen Gesellschaft mit. Es sind folgende: *Herstellung der Reliefplatte*. Eine gewöhnliche Spiegeltafel, welche aber an allen vier Seiten um 2 bis 3 Zoll grösser als das Original sein muss, wird in der Dunkelkammer mit folgender Lösung übergossen: In 15 Loth Wasser löse man 1 Loth doppeltchromsaures Kali, erwärme es langsam und setze nach und nach 2 Loth feine Gelatine zu. Nachdem letztere gelöst und die Flüssigkeit ungefähr den Siedepunkt erreicht hat, seihe man sie durch feine Leinwand in einen Glasbecher und übergiesse damit die frühere horizontal gelegte Platte. Die in der Mitte aufgegossene Chromgelatine wird mit einem breiten, feinen Pinsel bis an die Ränder gezogen und hierauf wieder nachgegossen, bis die Schichte ungefähr $1^1/_2$ Linie dick ist. Da die so präparirten Platten 2—3 Tage zum Trocknen brauchen, so ist zu empfehlen, sich sogleich eine grössere Anzahl zu präpariren und selbe nach dem Trocknen in einer kleinen Kiste vor der Einwirkung des Lichtes geschützt aufzubewahren. Der Vf. bemerkt hierbei, dass die Empfindlichkeit selbst bei sechs Wochen alten Platten nicht gelitten hat. — *Exposition und Entwicklung*. Nachdem von dem betreffenden Original ein Negativ und von diesem ein Diapositiv hergestellt wurde, legt man die präparirte Platte mit der Leimseite auf die Collodseite des Diapositivs in den Copirrahmen und copirt bei zerstreutem Licht 10—30 Minuten. Hierauf wird die Platte in der Dunkelkammer aus dem Rahmen genommen und in einem Gefässe mit lauwarmem Wasser übergossen, was so lange (ungefähr 5—10 Minuten) zu geschehen hat, bis das Relief vollkommen entwickelt ist. Die Platte wird hierauf mit einem Filtrirpapier abgetrocknet und mit Glycerin überstrichen (das flüssige Glycerin wird wieder mit Filtrirpapier abgetrocknet), wobei ein feiner grosser Marderpinsel zu verwenden ist. — *Gypsmatrize*. Die bisher immer im Dunkeln behandelte Platte kann nach der Entwicklung des Reliefs unbeschadet im Lichte weiter behandelt werden und wird die Gypsmatrize im gewöhnlichen Zimmer auf folgende Art angefertigt In zwei Abdampfschalen wird feiner Alabastergyps mit Brunnenwasser angemacht, und zwar in einer ungefähr in der Dichte wie Oel, in der anderen wie dicker Rahm; die Platte wird nun in die Hand genommen und mit der dünnen Gypsmasse übergossen, wobei man mit der flachen Hand leise an der unteren Seite aufschlägt, damit aus dem dünnen Gypsbrei die Luftblasen entweichen. Ist dies geschehen, so wird die Platte wagrecht auf den Tisch gelegt und mit der dicken Gypsmasse übergossen, wobei man eine ungefähr 4—5 Linien starke Schicht aufträgt. Nach 15—18 Stunden entfernt man mit einem Messer die dünnen Ränder des Gypses und trennt durch einen leisen Druck die Gypsmatrize von der Reliefplatte. Die Gypsmatrize kann nun durch Aufgiessen von leichtschmelzbaren Metalllegirungen eine Druckplatte liefern. Da in der Regel dem Dilettanten und Photographen die erforderlichen Utensilien zur glücklichen Durchführung der Operation fehlen, so ist zu empfehlen, den Gypsabguss zum Stereotypiren in eine Schriftgiesserei zu senden. Allenfallsige kleine Retouchen können vorher mit der Nadel auf der Gypsplatte vorgenommen werden. (Phot. Arch. **14**. 213.)

Ueber die Volumconstitution einiger Gruppen von Mineralien,

von

Schröder.

1. Bekanntlich versuchte Verfasser zuerst im Jahre 1840, die für gasförmige Verbindungen erkannten Volumgesetze in gewissen Modificationen auch an flüssigen und festen Verbindungen nachzuweisen. Er stellte namentlich zwei Gesetze auf: das Summationsgesetz, wonach das Volum einer Verbindung gleich der Summe der Volume ist, mit welchen die Componenten in der Verbindung enthalten sind; und das Condensationsgesetz, wonach die verschiedenen Constitutionsvolume, welche einem Elemente u. resp. Componenten in verschiedenen Verbindungsgruppen zukommen, unter einander in sehr einfachen Verhältnissen stehen. Im J. 1859 gelang es dem Vf. nachzuweisen, dass die Constitutionsvolume eines und desselben Componenten in isomorphen Verbindungen gleich sind. Nur langsam erweiterte sich die Anzahl wohl verbürgter Thatsachen, deren Mangel seit 1840 bis heute nicht gestattete, die Allgemeinheit der ausgesprochenen Gesetze ausser allen Zweifel zu setzen. Erst jetzt scheint für eine grosse Zahl von Verbindungsgruppen diese Möglichkeit gegeben. Er habe daher im 6. Suppl.-Bde. Hft. 1 von Pogg. Ann. eine wiederholte u. ausführliche theoretische Begründung des Summationsgesetzes und des Condensationsgesetzes gegeben, und nachgewiesen, dass sich dieselben mit Erfolg nur anwenden lassen, wenn man sich dabei mit strengster Vorsicht an eine Anzahl von Regeln hält, welche sich aus einer grossen Reihe von übereinstimmenden Thatsachen ergeben haben. Auf diese Regeln verweist Vf.

Diese Untersuchungsmethode hat sich dem Vf. nun ganz besonders für das Verständniss einiger Gruppen von Mineralien äusserst dankbar und erfolgreich erwiesen, und er giebt hiervon einige Beispiele. Schon im Juni d. J. hat er die nähere Begründung eines Theiles dieser Beispiele an die Redaction der Jahrbücher der Mineralogie in Heidelberg eingesendet, und sie werden in dem 6. Hefte des laufend. Jahrganges dieser Jahrbücher sich finden.

2. *Augit und Hornblende.* Als erstes Beispiel wählt er die eisenfreien u. thonerdefreien Augite und Hornblenden. Die Augitform kommt nur den kalkreichen Verbindungen dieser Gruppe zu, wie schon Descloizeaux erkannt hat. Nun ist das Volum der Verbindungen von Hornblendeform gleich der Summe der Volume der Magnesia als Periklas, der Kieselsäure als Quarz, und wenn sie Kalk enthalten, des letzteren mit dem Volum, wie er als Kalk für sich vorkommt. Das Volum der Verbindungen von Augitform ist gleich der Summe der Volume der Magnesia als Periklas, der Kieselsäure als Quarz und des Kalkes mit dem Volum der Magnesia oder des Periklases.

Aus der Untersuchung der Volumconstitution der Oxyde ergiebt sich auf anderem Wege, dass das Volum des Periklases = 11,0 gleich ist dem Volum des Sauerstoffes = 4,0 + dem halben Volum des metallischen Magnesiums, d. i. 6,9. Der Kalk aber, wie er für sich vorkommt, enthält den Sauerstoff mit dem gleichen Volum wie der Periklas, das Calcium aber mit dem Volum 13,9, d. i. mit dem Volum des metallischen Magnesiums. Enthält daher ein Pyroxen das Calcium mit dem Volum des metallischen Magnesiums, d. i. den Kalk als Kalk, oder das Kalksilicat als Wollastonit, so hat der Pyroxen Hornblendeform, wie z. B. der Tremolit. Enthält aber ein Pyroxen das Calcium mit der Hälfte jenes Volums, d. i. den Kalk mit dem Volum des Periklases oder der Magnesia, wie z. B. der Diopsid, so hat derselbe Augitform.

Wie es mit dem Eisenoxydul, dem Eisenoxyd und der Thonerde steht, darüber hat der Vf. schon sehr merkwürdige Andeutungen, aber sie lassen sich noch nicht

ausser Zweifel stellen, weil die eisen- und thonerdehaltigen Augite stets auch Kali und Natron enthalten, und die Zahl der Unbekannten daher stets grösser bleibt als die Zahl der durch Thatsachen gegebenen Gleichungen. Zur sicheren Ermittelung der Volumconstitution dieser zusammengesetzten Pyroxene sind noch weitere Thatsachen abzuwarten.

3. *Chrysolith.* Als zweites Beispiel wählte er den Chrysolith. Der Magnesiumchrysolith oder Olivin hat ein Volum, welches die Summe der Volume der Magnesia als Periklas und der Kieselsäure als Quarz ist, etwa 44. Im Tephroit und Fajalith, dem Manganperidot und Eisenperidot, sind das Eisen und Mangan, wenn man dem Sauerstoffe das Volum zuerkennt, welches er im Periklas hat, mit dem Volum des metallischen Zinkes enthalten, d. i. das Eisenoxydul und Manganoxydul mit dem Volum, mit welchem das letztere von Rammelsberg für sich beobachtet ist. Der von Rammelsberg untersuchte Monticellit vom Vesuv enthält in Verbindung mit dem Magnesium- und Eisenolivin auch das entsprechende Kalksilicat. Dieses enthält den Kalk als solchen, wie der Tremolit, nicht mit dem Volum des Periklases, wie der Augit.

Diese bisher noch nicht wahrgenommenen Thatsachen enthalten die Aufforderung zu vielen weiteren Forschungen über den Zusammenhang dieser Volumconstitution mit der Krystallform und der chemischen Beschaffenheit, auf welche Vf. jedoch erst eingehen kann, wenn die die Volumconstitution betreffenden Thatsachen festgestellt sind.

4. *Cyanit und Andalusit.* Als drittes Beispiel wählt der Vf. den Cyanit und Andalusit. Der Cyanit oder Disthen und der Andalusit oder Chiastolith krystallisiren beide rhombisch, jedoch in verschiedenen Formen. Sie haben dieselbe Zusammensetzung $= Al_2O_3, SiO_2$. Nun ist das Volum des Cyanits $= 45{,}2$ etwa. Es ist dies genau das doppelte Volum des Quarzes. Die Häufigkeit, mit welcher sich isomorphe Substanzen isoster, d. h. mit gleichem Volum ersetzen, legt sofort die Thatsache nahe, dass im Disthen die Thonerde mit dem Volum des Quarzes enthalten sei. Vf. weist an anderer Stelle nach, dass dem Aluminium in dieser Modification der Thonerde die Hälfte des Volums zukommt, mit welchem das Aluminium z. B. im Feldspath enthalten ist. Der Andalusit und Chiastolith hat das Volum 51,6, und es ist dies genau das doppelte Volum des Corund $= 2 \times$ (25,7 bis 25,8). Da sich isomorphe Verbindungen so häufig isoster ersetzen, so hat man hieraus zu entnehmen, dass im Andalusit die Kieselsäure das Constitutionsvolum des Corunds hat. Die Kieselsäure kommt mit dem Volum des Corunds auch für sich vor, und zwar als Tridymit, welchen Gerhardt vom Rath im Trachyt von Pachuca in Mexiko entdeckt hat. Er und G. Rose haben sein Volum $= 25{,}9$ bestimmt. Der Andalusit enthält daher die Thonerde mit dem Volum des Corunds, und die Kieselsäure mit dem Volum des Tridymits. Die kieselsaure Thonerde kommt noch in einer dritten Modification als Sillimanit vor. Zur richtigen Auffassung der Volumconstitution des Sillimanits haben sich dem Vf. ausreichende Analogien noch nicht dargeboten.

5. *Magneteisen.* Als viertes Beispiel wählt er die Gruppe der Spinelle, und zwar speciell das Magneteisen. Rammelsberg hat in seiner classischen Arbeit (Pogg. Ann., **104** u. **107**) über die Spinelle das Volum des Magneteisens $= Fe_3O_4$ zu 44,7 bestimmt. Der Magnoferrit vom Vesuv ist nach Rammelsberg $2\,MgO + 3\,Fe_2O_3$ und hat das

$$\begin{aligned} \text{Volum } v &= 120{,}7 \\ \text{Ab } 2\,MgO &= 22{,}0 = 2 \text{ Vol. Periklas} \\ \text{giebt } 3\,Fe_2O_3 &= 98{,}7 \\ \text{und } Fe_2O_3 &= 32{,}9 \text{ bis } 33{,}0. \end{aligned}$$

Das ist aber sehr nahe das Volum des Rotheisensteins. Nun ist dieses Oxyd

auch im Magneteisen vorauszusetzen nach der Regel vom Parallelosterismus. Dann hat man aber

$$\text{Magneteisen} = FeO, Fe_2O_3 = 44{,}7$$
$$Fe_2O_3 = 33{,}3$$
$$FeO = 11{,}4$$

d. i. das Volum des Periklases. Es ist daher im Magneteisen das Eisenoxydul mit dem Volum des Periklases enthalten = Vol. (met. Ferrum = 7,1) + 4,0 = 11,1. Nun lässt sich aber Fe_2O_3 betrachten als $FeO.FeO_2$. Und nimmt man für FeO abermals 11,1, so bleibt für FeO_2 der Werth 22,2. Es hat daher FeO_2 das doppelte Volum des Periklases. Für das Magneteisen stellt sich hiernach die merkwürdige Relation heraus, dass

$$Fe_2O_2 \,.\, FeO_2 = 44{,}7$$
$$\text{und } Fe_2O_2 = FeO_2 = 22{,}3.$$

Es hat FeO_2 das gleiche Volum wie Fe_2O_2 oder Fe in FeO_2 das doppelte Eisenvolum.

Es stellt sich noch die merkwürdige Beziehung heraus, dass, von einer kleinen Dilatationsdifferenz abgesehen, Magneteisen und Olivin oder 2 FeO, FeO_2 und 2 MgO, SiO_2 isoster sind 44,7 und 44,0 etwa. Es hat daher FeO_2 sehr nahe das Volum von SiO_2, und spielt auch eine analoge Rolle in allen mineralischen Verbindungen; Silicium hat im Quarz das doppelte Volum des Eisens = 14,6, sehr nahe = 14,3. Quarz ist SiO_2 = 14,6 (Vol. Si) + 8,0 (Vol. O_2).

Zu der gleichen Auffassung des Magneteisens ist Vf. auch noch auf anderem Wege gelangt. Schreibt man für das reguläre Magneteisen Fe_3O_4 eine Formel fe′O, dem regulären Periklas analog, wo m für f = 42 ist, so ergiebt sich für fe′O = $^1/_4 Fe_3O_4 - {}^1/_4 \times 44, 7 = 11{,}2$ das Volum des Periklases. Und schreibt man für das im Magneteisen enthaltene reguläre Eisenoxyd vom Volum des Rotheisensteins eine Formel feC, wo m für fe = 37,33 = Ferricum, so ergibt sich für feO ebenfalls das Volum des Periklases. Es ergiebt sich daher die merkwürdige Thatsache, dass in den regulären Eisenoxyden, im Oxydul, Oxyd und im Magneteisen ein constantes Volum Sauerstoff stets mit einem gleichen Volum, aber verschiedenen Quantitäten Eisen verbunden ist, was sich auch dadurch ausdrücken lässt,

$$\text{dass } 12\,FeO = Fe_{12}O_{12} = 134{,}1 = \text{Oxydul}$$
$$\text{und } 3\,Fe_3O_4 = Fe_9O_{12} = 134{,}1 = \text{Magneteisen}$$
$$\text{und } 4\,Fe_2O_3 = Fe_8O_{12} = 134{,}1 = \text{reg. Oxyd}$$

stets gleiches Volum haben, und zwar haben 12 Fe im Oxydul, 9 Fe im Magneteisen und 8 Fe im Oxyde das gleiche Volum wie 12 Atome metallisches Eisen. O hat aber stets das Volum 4,0.

6. *Kalkeisenoxyd-Granat.* Als 5. Beispiel wählt Vf. den Granat und zwar den Kalkeisenoxyd-Granat. Es ist gewiss sehr merkwürdig, dass mit obiger Auffassung sogleich auch der Kalkeisenoxyd-Granat seiner Volumconstitution nach verstanden ist; denn $3\,Fe_3O_4$ lassen sich betrachten als

$$Fe_2O_3 + 3FeO,FeO_2 = 134{,}1$$

Kalkeisenoxyd-Granat ist

$$Fe_2O_3 + 3\,CaO,SiO_2 = 134{,}1$$

vom gleichen Volum. Es ist daher Vol. CaO,SiO_2 = Vol. FeO,FeO_2; Vol. SiO_2 = Vol. FeO_2 war schon oben erkannt; Vol. CaO = Vol. FeO = Vol. MgO = Periklas war ebenso im Augit nachgewiesen.

Es ist hiernach ausser Zweifel gestellt, dass der Kalkeisenoxyd-Granat die Kieselsäure als Quarz, den Kalk wie der Augit mit dem Volum des Periklases, und

das Eisenoxyd wie das Magneteisen nahe mit dem Volumen des Rotheisensteines enthält.

Für andere Granate liegen noch nicht hinreichend übereinstimmende Beobachtungen vor, um mit gleicher Sicherheit die Volumconstitution der Thonerde, des Eisenoxyduls etc. zu ermitteln.

Man gelangt übrigens für den Kalkeisenoxyd-Granat zu der gleichen Auffassung auch auf anderem Wege. Da er regulär ist, enthält er das Eisenoxyd mit dem gleichen Volum, wie das Magneteisen. Zieht man dies ab, so erhält man:

$$\begin{aligned} 3\,(CaO.SiO_2) + Fe_2O_3 &= 134{,}1 \\ \text{ab } Fe_2O_3 &= 33{,}3 \\ \text{bleibt } 3\,(CaO,SiO_2) &= 100{,}8 \\ \text{und } CaO,SiO_2 &= 33{,}6 \\ \text{ab } SiO_2 &= 22{,}6 = \text{als Quarz,} \\ \text{bleibt } CaO &= 11{,}0 = \text{Vol. Periklas} \end{aligned}$$

wie im Augit. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 124.)

Technische Notizen.

Die Fortschritte in der Eisenhüttenindustrie, von Kupelwieser. Bei der Roheisenerzeugung, welche überwiegend mit Coaks betrieben wird, ist man bemüht, die kleineren Hohöfen durch grössere zu ersetzen, den Wind möglichst stark zu erhitzen und die Production zu steigern, da die Production an Roheisen mit der Consumtion nicht Schritt halten kann. Die höchste Tagesproduction mit 1700 Ctr. pro Ofen findet sich bei der Ilseder Hütte, eine Production, die kaum von den grössten englischen Hohöfen übertroffen wird. In Westphalen, vorzüglich aber in Schlesien sucht man die Gestehungskosten dadurch herabzudrücken, dass man die Schlacken der Raffinirwerke thunlichst aufarbeitet, wodurch in Schlesien gleichzeitig der Metallgehalt der Möllerung erhöht wird, was bei den armen Erzen Schlesiens sehr erwünscht ist. Im Siegener Lande hat die Erzeugung von manganhaltigem Spiegeleisen sehr zugenommen, da dasselbe zum Rückkohlen des Bessemermetalles gesucht und gut bezahlt wird, und bildet dasselbe einen lohnenden Ausfuhrartikel. Ebenso war man bemüht, dort, wo der Bessemerbetrieb eingeführt wurde, die Qualität des erzeugten Roheisens so weit zu verbessern, um nach und nach vom Bezuge des englischen Roheisens möglichst unabhängig zu werden. (D. Ind.-Z. 1873. 465.)

Die Ermittelung der relativen Schmelzpunkte verschiedener Eisensorten, nach E. Schott. Vf. schlägt vor, in eine abgemessene Wassermenge (z. B. 48 Kil.) von bestimmter Temperatur eine dem Hohofen oder Kupolofen entnommene nicht zu grosse Menge geschmolzenen Eisens zu bringen, rasch umzurühren, die Temperatur des Wassers zu messen, letzteres abzugiessen und das Gewicht des benutzten Eisens zu bestimmen. Bezeichnet man bei zwei Versuchen mit D und d die Wassermengen, mit C und c die Eisenmengen, mit W und w die Wärmemengen und mit B und b den Temperaturunterschied des Wassers, so ist

$$W : w = \frac{BD}{C} : \frac{bd}{c} \text{ oder, da } D = d = 48 \text{ Kil.,}$$

$$W : w = \frac{B}{C} : \frac{b}{c} = Bc : bC, \text{ also } w = \frac{WbC}{Bc}.$$

Hat man z. B. für C 1,9 Kil. und für B 9° R. gefunden, so würde, W = 1080° R. gesetzt, eine Probe, die nur 0,8 Kil. = c gebraucht hat, um die Temperatur des Wassers um 4° = b zu steigern, eine um 60° R. höhere Temperatur besessen haben. Dieses Verfahren, zur genauen Feststellung der Schmelztemperaturen ungeeignet, giebt doch die Temperaturunterschiede von flüssigen Eisensorten relativ nährungsweise dann an, wenn das flüssige Eisen in einem gewissen Stadium seines Verhaltens, beim Eintritte regelmässiger Bewegungen auf der Oberfläche, ins Wasser gegossen wird. Es scheinen nämlich die regelmässigen Bewegungen genau mit der Temperatur des wirklichen Schmelzpunktes übereinzustimmen, wenigstens lässt sich beobachten, dass bei höherem Schmelzpunkte der Verlauf der in gewissen Momenten der Temperatur und in ganz bestimmter Reihenfolge beginnenden regelmässigen Bewegungen längere Zeit in Anspruch nimmt als bei niedrigeren, was ohne Zweifel mit der Temperatur im Zusammenhange stehen muss. (D. Ind.-Ztg. 1873. 465.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 3. **Chemisches** 21. Januar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Die Naturwissenschaften in ihrer Bedeutung für die sittliche Erziehung der Menschheit. Vortrag, geh. auf der 46. Versamml. deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden, von VIRCHOW. (Forts. folgt.)

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

N. Lockyer, Ueber *die auf der Sonne vorkommenden Elemente.* (C. r. **77**. 1347.)

Berthelot macht in Bezug auf diese Mittheilung Bemerkungen über die *Natur der chemischen Elemente.* (C. r. **77**. 1399.)

J. Jamin, Ueber das Gesetz der *Magnetisirung des Stahles* durch den elektrischen Strom. (C. r. **77**. 1389.)

F. Mohr, Neue *Weingeistlampe.* Vf. empfiehlt an Stelle der noch immer vielfach benutzten sogen. Berzelius-Lampe eine gewöhnliche Petroleumlampe mit Rundbrenner, wie solche jetzt überall käuflich zu haben sind. Wegen der Durchsichtigkeit des Oel- (Weingeist-)Gefässes und der bedeutenden Länge des Dochtes fällt hier der bei den Berzeliuslampen allerdings sehr fühlbare Uebelstand weg, dass der Docht wegen Spiritusmangel leicht anbrennt, dadurch kürzer wird, nicht mehr bis auf den Boden des Spiritusgefässes reicht etc. Um diese Lampe mit dem chemischen Stative zu verbinden, setzt man den gläsernen Fuss des Oelbehälters mit harter Reibung in ein Holzklötzchen, welches sich mittels zweier Löcher über die Messingstäbe der Drahtgabel schiebt, auf welche man die Berzeliuslampe zu setzen pflegt. Die Regulirung der Flamme ist sehr zart und sicher. (Zeitschr. anal. Chem. **12**. 291.)

R. Pribram, Neuer *Gasbrenner.* Dieser gewährt den Vortheil, dass man ihn ganz nach Belieben als Spitzbrenner und als Rundbrenner gebrauchen kann. Auf einem gewöhnlichen einfachen Bunsen'schen Brenner, der unten mit einer Regulirung für den Luftzutritt versehen ist, wird oben eine 4 Mmtr. dicke und 3 Cmtr. im Durchmesser haltende Messingplatte so aufgesetzt, dass die oberste Oeffnung des Brenners gerade durch die Mitte dieser Platte geht. Letztere ist mit 12 je 2 Mmtr. weiten Durchbohrungen versehen, welche an der Peripherie der Scheibe münden, und die gewöhnliche Oeffnung des Brenners lässt sich durch ein drehbares Messingblättchen verschliessen. Oeffnet man letzteres, so hat man den gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner, schliesst man es, so entstehen an der Peripherie der Scheibe 12 kleine Flämmchen und der Spitzbrenner erscheint in einen Rundbrenner verwandelt. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 300.)

R. Bohlig, *Apparat zum Nachfüllen zu filtrirender Flüssigkeiten* oder zum *Aussüssen von Niederschlägen.* Der Apparat wirkt automatisch und erhält zu gleicher Zeit in mehreren Trichtern ein gleiches Flüssigkeitsniveau. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 301.)

R. Pribram, Neues *Bürettengestell.* Mit Abbild. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 299.)

4. Organische Chemie.

Alb. Theegarten, Ueber *Chlorbromaceton.* Es ist bekannt, dass die Wasserstoffsäuren, mit Ausnahme der Jodwasserstoffsäure, mit dem Glycerin unter Bildung der Chlor- oder Bromhydrine in eine zweifache Umsetzung eintreten u. dass, wie zuerst MARKOWNIKOW

(C.-Bl. 1871. 567) und später Glutz und Fischer (Journ. f. pr. Chem. [N. F.] **4**. 54) zeigten, bei der Oxydation des Dichlorhydrins Dichloraceton erhalten wird, welches dem durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton erhaltenen isomer ist. Der Theorie nach sind zwei isomere Dichloracetone von folgender Formel denkbar: $CH_3COCHCl_2$ und $CH_2ClCOCH_2Cl$. In der That sind beide erforscht. Das eine davon wurde durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton und das andere durch Oxydation des Dichlorhydrins mittels Chromsäuremischung erhalten. Bis jetzt ist aber kein Aceton bekannt, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch verschiedene Haloide substituirt sind und das erhalten werden kann, sowohl durch directe Substitution des Wasserstoffes durch verschiedene Haloide, als auch durch Oxydation der gemischten Haloidhydrine. Nachdem durch Oxydation des Dichlorhydrins ein isomeres Dichloraceton erhalten wurde, war unter denselben Umständen auch für das von Reboul beschriebene Chlorbromaceton dasselbe zu erwarten. Dieses Gegenstandes erwähnt auch schon Markownikow in seinem Aufsatze über die Oxydation des Dichlorhydrins. In Nachstehendem theilt der Vf. über die näheren Umstände in Betreff der Entstehungsweise und Eigenschaften des Chlorbromacetons aus Chlorbromhydrin Einiges mit.

Das Chlorbromhydrin wurde durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Epichlorhydrin erhalten und die Oxydation und Reinigung des Productes nach der von Markownikow für Dichlorhydrin angegebenen Methode ausgeführt. Bei der fractionirten Destillation wurden der Reihe nach die Portionen aufgefangen, welche zwischen 176—178°, 178—183° und 183 bis 188° siedeten. Alle drei Destillate wurden mit Eis umgeben. Schon nach Verlauf einer halben Stunde schieden sich reichlich Krystalle aus, welche durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus absolut reinem Aether gross und rein erhalten wurden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel C_3H_4ClBrO übereinstimmten. Das Chlorbromaceton stellt einen Körper in gut ausgebildeten Krystallen von äusserst stechendem Geruche dar, der in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es schmilzt bei 34—35,5° und erstarrt erst wieder bei 24°. Sein Siedep. liegt zwischen 177—180°. Dass dieser Körper einem Acetonderivate zugehörig ist, beweist seine Fähigkeit, eine in glänzenden Schuppen krystallisirende Verbindung mit dem sauren schwefligsauren Natron zu geben. Dabei lässt sich die Form dieser Krystalle scharf von der entsprechenden Verbindung des Dichloracetons, erhalten aus Dichlorhydrin, unterscheiden; im Allgemeinen ist jedoch das Chlorbromaceton in seinen anderen Eigenschaften von letzterem wenig verschieden. Seine Formel wird folgende sein: $CH_2BrCOCH_2Cl$. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **12**. 579.)

J. Gottlieb, Ueber die *Monochlorcitraconsäure* und deren Salze. Im Verfolge seiner Untersuchungen über die Entstehung u. Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure (C.-Bl. 1871. 661) hat sich Vf. auch mit der dort erwähnten Monochlorcitrakonsäure beschäftigt, über deren Eigenschaften er jetzt näher berichtet. Sie bildet sich reichlich beim Erhitzen der Monochlorcitramalsäure, indem diese in Wasser und Monochlorcitraconsäure-Anhydrid zerfällt, ($C_5H_7ClO_5 = C_5H_3ClO_3 + 2H_2O$), doch verläuft dieser Vorgang nicht, ohne dass, wenn auch nur in geringer Menge, verschiedene Nebenproducte entstehen. Behufs der Darstellung aus deutlich krystallisirter farbloser Monochlorcitramalsäure erwärmte man diese, gröblich gepulvert, in Partien von 20—30 Grm. mittels eines Luftbades in Glasretorten. Diese waren durch einen nicht vollkommen schliessenden Kork mit einer Vorlage verbunden, welche nicht gekühlt zu werden brauchte und worin sich hauptsächlich das bei der Zerlegung gebildete Wasser ansammelte. Die sublimirte Säure verdichtete sich fast vollständig in dem Halse der Retorte in Gestalt von farblosen breiten Krystallblättern und dichten krystallinischen Krusten, welche, sobald sie sich reichlich angesammelt hatten, herausgeschafft wurden, was man so oft wiederholte, bis der Rückstand eine dunkelbraune glasige Masse bildete, deren Menge übrigens immer unbedeutend war. Dabei ging mit der Monochlorcitraconsäure stets eine, wie es scheint flüssige, jedenfalls aber namhaft flüchtigere Substanz über, welche sich durch einen die Nasenschleimhäute ausserordentlich heftig afficirenden Geruch auszeichnet, während als fester Gemengtheil des Sublimates immer noch merkliche Mengen von unzerlegt verflüchtigter Monochlorcitramalsäure angetroffen wurden. Behufs der Reinigung dieses Rohproductes wurde dasselbe zunächst durch etwa 1 Stunde der Luft ausgesetzt, wobei sich neben etwas Wasser auch ein guter Theil des erwähnten stark riechenden Körpers verflüchtigte, worauf der Rückstand durch Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur (etwa 60°) zunächst von der beigemengten Monochlorcitramalsäure befreit wurde, welche man bei einer folgenden Operation in Monochlorcitraconsäure umwandelte. Durch eine zweite Sublimation, während welcher der letzte Rest der übelriechenden Substanz entwich, konnte die Säure völlig rein erhalten werden. So hergestellt, bildet das *Monochlorcitraconsäure-Anhydrid* grössere, glänzende, farblose Krystallblättchen, welche einen angenehmen aromatischen Geruch verbreiten und an der Luft allmälig verschwinden. Sein Dampf afficirt die Nasenschleimhäute heftig. Der Schmelzp. desselben liegt genau bei 100°, während es sich schon bei merklich niederer Temperatur, ohne zu schmelzen, sublimiren lässt. Weingeist und Aether lösen es sehr leicht und reichlich; mit kaltem Wasser in Berührung, scheint es anfänglich darin unlöslich zu

sein, nach einiger Zeit verschwindet es aber vollkommen, indem sich offenbar das Hydrat bildet, was sehr schnell eintritt, sobald man das Wasser erwärmt. Vf. hat sich vergeblich bemüht, das Hydrat zu isoliren. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung verflüchtigt es sich selbst in sehr kühlen Räumen mit dem Wasser fast vollständig und es bleibt schliesslich nur eine sehr geringe Menge von Anhydrid zurück. Ferner hat er eine grössere Menge von dem Bariumsalze mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und den Aether verdunsten gelassen, wobei er zunächst eine ölige Flüssigkeit erhielt, die bei Berührung mit einem Platindrahte sofort zu einer weichen, schuppigen Krystallmasse erstarrte, welche, zwischen Filtrirpapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet, bei einer Chlorbestimmung sich als reines Anhydrid erwies. Die Zusammensetzung dieses über Schwefelsäure getrockneten Anhydrides entspricht der Formel $C_5H_3ClO_3$.

Der Charakter dieser Säure erinnert in hohem Grade an den der Monobromcitraconsäure, welche Kekulé bei anhaltendem Erwärmen von Citraconsäure-Anhydrid mit Brom erhielt und welche wohl identisch ist mit der von K. H. Lagermark durch Erwärmen von Brenzweinsäure mit Brom neben anderen Producten gewonnenen Monobromcitracon, obgleich Lagermark ihren Schmelzpunkt um 3° höher angiebt als Kekulé. Diese Säure scheint gleich der Monochlorcitraconsäure im starren Zustande nur als Anhydrid existiren zu können und liefert mit Barium ein schwerlösliches Salz, sowie mit Wasserstoff im Entstehungszustande Brenzweinsäure, wie dies auch bei der Monochlorcitraconsäure der Fall ist. Von den Salzen wurden dargestellt: das Bariumsalz, Natriumsalz, das neutrale und saure Silbersalz, das Bleisalz. Es war vorauszusehen, dass die Monochlorcitraconsäure durch die Wirkung von nascirendem Wasserstoff in *Brenzweinsäure* übergeführt wird, was der Versuch auch vollkommen bestätigte. Die wässrige Lösung der Säure, mit Zinkstreifen und Salzsäure in Berührung gebracht, verändert sich ziemlich rasch in erwähntem Sinne. Vf. hat die so gewonnene Lösung von Brenzweinsäure zunächst mit Kupfervitriol versetzt und das nach einigen Tagen sehr vollständig abgeschiedene brenzweins. Kupfer nach sorgfältigem Waschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde anhaltend zum Sieden erhitzt und hierauf im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Durch Behandlung des Rückstandes mit Aether, Filtriren und Lösen des beim Abdestiliren des Aethers gewonnenen Rückstandes in Wasser, wobei sehr geringe Quantitäten eines gelblich gefärbten Körpers zurückblieben, erhielt Vf. die Säure nach dem Verdunsten des Wassers in völlig farblosen Krystallen, welche hinsichtlich ihrer äusseren Eigenschaften ganz mit den aus Weinsäure gewonnenen übereinstimmten. (Journ. prakt. Chem. [NF.] **8.** 71.)

J. **Gottlieb,** Ueber eine aus Citraconsäure entstehende *Trichlorbuttersäure.* Die von Carius erwähnte ölartige Substanz, welche sich bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf citraconsaure Salze bildet, und die Vf. bei der Darstellung von Monochlorcitraconsäure durch Behandeln von gelöstem citraconsauren Natrium mit Chlor gleichfalls beobachtete, hat er bei wiederholter reichlicher Darstellung derselben als ein Gemenge erkannt, welches hauptsächlich aus einer indifferenten, sehr viel Chlor enthaltenden, ölartigen Substanz und Trichlorbuttersäure besteht. Letztere lässt sich nur auf umständlichem Wege isoliren, da sie ungemein zerleglich ist. Seine bisherigen Untersuchungen beschränken sich hauptsächlich auf die genannte Säure, über welche er vorläufig berichtet, dass sie krystallisirbar ist, bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zerlegung sublimirt werden kann und mit Blei wie mit Ammonium schön krystallisirende Salze liefert. Werden Salze derselben mit genügendem Ueberschusse der betreffenden Base und Wasser anhaltend auf 100° erwärmt, so zerlegen sie sich in Chlormetall und dichlorcrotonsaures Metall:

$$C_4H_4Cl_2O_2K + HKO = KCl + C_4H_3Cl_2O_2K + H_2O.$$

Die so entstandene *Dichlorcrotonsäure* ist flüchtig, krystallisirt beim Sublimiren und aus ihrer heissen wässerigen Lösung in schönen langen, farblosen Nadeln. In gelinder Wärme schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Zink mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff wird sie in Monochlorcrotonsäure umgewandelt. Es ist noch unentschieden, welcher der bekannten Buttersäuren und Crotonsäuren diese Substanzen zugehören, und ob sie nicht in einem sehr nahen Zusammenhange mit der von Krämer und Pinner beschriebenen Trichlorcrotonsäure und der daraus gewonnenen Monochlorcrotonsäure, welche Sarnow ausführlich untersuchte, stehen. Die Trichlorbuttersäure scheint vollständig der von Cahours unter dem Namen „zweifach gebromte Monobromcrotonsäure" beschriebenen Säure zu entsprechen, welche unter ähnlichen Umständen in Brommetall und Dibromcrotonsäuresalz zerfällt, wie Vf.'s Säure in die entsprechenden Chlorverbindungen. Da er andererseits auch schon die Bildung einer Monochlorbuttersäure bei der Einwirkung von Chlor auf Citraconsäure beobachtete und es Seekamp auch gelungen ist, unter Vermittelung des Sonnenlichtes bei gleichzeitiger Anwesenheit von Uransalz die aus Citraconsäure mittels Wasserstoffaddition erzeugte Brenzweinsäure in Buttersäure umzuwandeln, so glaubt er vorläufig berechtigt zu sein, seine Säure als ein Derivat der Buttersäure und nicht als Additionsproduct der Crotonsäure zu bezeichnen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 87.)

Em. Lincke, Einwirkung von *schmelzendem Kali auf Phenolparasulphosäure.* Nach Kekulé entsteht beim Schmelzen von Phenolmetasulphosäure mit Kali Brenzcatechin; aus

der Phenolparasulphosäure wird unter gleichen Umständen Resorcin gebildet. Kekulé bemerkt aber, dass die Zersetzung der Parasulphosäure weniger glatt verläuft und dass man nur geringe Mengen Resorcin erhält. Vf., der diese Versuche wiederholte, bestätigt dies; auch er hat aus der Phenolparasulphosäure beim Schmelzen mit Aetzkali keine für die Analyse hinreichende Menge Resorcin erhalten. Dagegen gewann er einen anderen Körper, dessen Darstellung er beschreibt: Gut krystallisirtes weisses phenolparasulphos. Kali wird mit wenigstens der doppelten Menge Aetzkali, welchem Gemenge etwas Wasser zugegeben ist, erhitzt. Nach einiger Zeit beobachtet man eine ziemlich lebhafte Reaction; die Masse fängt an zu schäumen und es entwickelt sich reichlich Wasserstoff, später auch aromatisch riechende Gase. Dabei wird die Masse Anfangs gelblich und nach und nach gelbbräunlich. Wenn sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat, und in Folge dessen an den Rändern Gefahr läuft, zu verkohlen, wird das Feuer entfernt. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und diese Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei findet eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure statt; ausserdem scheiden sich etwas harzige Bestandtheile ab. Durch Kochen wird die saure Lösung von den Gasen vollends befreit. Ohne nun die beim Schmelzen gebildeten harzigen Körper abzufiltriren (denn an ihnen gerade haftet eine Menge des neuen Körpers), bringt man die ganze Lösung nach dem Erkalten in Flaschen und schüttelt dieselbe mehrmals mit Aether gehörig aus. Die abgehobene und zuletzt mit dem Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennte, braungefärbte, ätherische Schicht wird durch Destillation vom Aether befreit. Es bleibt ein dickliches Oel zurück, das getrocknet und dann für sich destillirt wird. Die bis zu 300° übergehenden Partien werden für sich gesammelt. Sie enthalten in wesentlicher Menge Phenol, das beim nochmaligen Rectificiren fast constant bei 183° übergeht und sofort in der Vorlage erstarrt; Schmelzpunkt und Elementaranalyse liessen darüber keinen Zweifel. Die mit dem Phenol gemengten, höher siedenden Körper, namentlich ein in feinen Blättchen krystallisirender, bedürfen noch der weiteren Untersuchung. Bei 300° geht fast nichts mehr über, das Thermometer steigt rasch und man ist genöthigt, dasselbe zu entfernen. Von da an destillirt ein gelbes Oel über, das nach dem Abkühlen in der Vorlage äusserst zähe und fadenziehend wird und bald krystallinisch erstarrt. Von diesem Körper man ungefähr 5—6 p. c. der angewandten Phenolparasulphosäure. Die letzten Antheile des Destillates färben sich dunkler, offenbar durch bereits entstandene Zersetzungsproducte. In der Retorte bleibt eine poröse Kohle. Das gelb bis braun gefärbte, krystallinische Destillat wurde in viel kochendem Wasser gelöst, dabei blieb ein Theil der harziger Substanzen als unlöslich zurück; die Lösung wurde so heiss und schnell als möglich in einem Plantamour'schen Trichter filtrirt. Im Filtrat schied sich sofort ein weisser, krystallinischer Körper ab, der aber noch verunreinigt war durch harzige Körper. Das Filtrat wurde erkalten und noch einige Stunden stehen gelassen, darauf die ausgeschiedene Masse abfiltrirt und durch mehrmaliges, gleiches Umkrystallisiren (etwa 5—6 mal) zu einem gewissen Grade der Reinheit gebracht. Obwohl der jetzt resultirende Körper nicht viel fremde Beimengungen mehr enthielt, wie die ausgeführte Elementaranalyse darthat, so zeigte er doch in seinem Aussehen und seiner Krystallform unter dem Mikroskop noch keine solche Homogenität, welche Garantie für seine Reinheit bieten konnte. Es musste deshalb an ein anderes Mittel gedacht werden, als blosses Umkrystallisiren, und dieses fand sich im Sublimiren in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Durch vorsichtiges Sublimiren bei niederer Temperatur im Kohlensäurestrome wurde nämlich der betreffende Körper in schönen, weissen, seideglänzenden, federartigen Krystallaggregaten erhalten. Die Analyse führt zu der Formel $C_{13}H_{10}O_2$, wonach der Körper als ein *Diphenylalkohol* anzusprechen ist. Er löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem schwer, leicht in Alkohol und Aether; ferner löst er sich in Alkalien und wird darauf durch Zufügung einer Säure wieder abgeschieden; durch Bleiessig wird er weiss niedergeschlagen. Bei 156—158° schmilzt er, lässt sich sublimiren und wird beim Umkrystallisiren des sublimirten Productes in schönen, weissen Krystallen erhalten, welche von Sigerst gemessen worden sind. Danach gehören die Krystalle dem rhombischen Systeme an und das Verhältniss der Brachyaxe: Makroaxe: Hauptaxe ist = 2,256 : 4,095 : 1. Mit Brom giebt der Diphenylalkohol ein Substitutionsproduct in kleinen mikroskopischen Spiessen; durch Zinkstaub wird sein Dampf in der Hitze nicht reducirt, mit Salpetersäure giebt er eine Nitrosäure und mit Schwefelsäure eine Sulphosäure. Vf. ist der Ansicht, dass der auf diese Weise erhaltene Diphenylalkohol identisch ist mit dem von Griess durch Behandlung von salpeters. Tetrazodiphenyl, mit Wasser erhaltenen Körper (mit dem er auch in den Eigenschaften übereinstimmt), und wohl auch mit der von Barth beim Schmelzen von Phenol mit Kali erhaltenen Verbindung, die jedoch mit wesentlich anderen Eigenschaften begabt ist. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] 8. 43.)

F. Mohr, *Darstellung kleinerer Mengen reinen Traubenzuckers.* Man löst möglichst kräftigen Stärkezucker im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf u. filtrirt dann in einen Glastrichter, dessen Spitze unten durch einen Kork geschlossen ist. Wenn der Trichter beinahe gefüllt ist, setzt man ihn, mit einer Glasplatte bedeckt, auf einem Stative mehrere Monate in einen kühlen Keller, wo der Traubenzucker als Hydrat wieder krystallisirt. Man löst nun den Stopfen und lässt alles Flüssige abfliessen; dann

bedeckt man den Zucker mit einer Schicht Weingeist von 80 p. c. und deplacirt damit so lange, bis der Zucker blendend weiss ist. Man trocknet zuerst an freier Luft, dann in einem Chlorcalciumtopfe. Wärme darf man nicht eher anwenden, bis die meiste Feuchtigkeit schon entfernt ist, weil sonst der Zucker in der Feuchtigkeit erweicht und zusammenbäckt. Es ist auffallend, wie wenig Zucker herauskrystallisirt, wenn man einen geringhaltigen Stärkezucker verwendet. Das Dextrin und die anderen fremden Stoffe halten den Zucker in Auflösung. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 296.)

F. Salomon, Ueber *gemischte Aether der Xanthogensäure*. Ausser den C.-Bl. 1873. 525 beschriebenen Aethern hat Vf. in Gemeinschaft mit **Manitz** neuerlich noch die Methyläthyläther und den Dimethyläther der Xanthogensäure dargestellt.

1. *Sulphocarbonylmethyläthyl*, $CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\SC_2H_5\end{smallmatrix}$, durch Behandlung von methylxanthogensaurem Kali mit Jodäthyl oder Bromäthyl nach der Gleichung

$$CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\SK\end{smallmatrix} + C_2H_5J = CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\SC_2H_5\end{smallmatrix} + KJ.$$

Dieser Aether ist in Farbe und Geruch dem gewöhnlichen Xanthogensäureäther sehr ähnlich, siedet bei 184°; spec. Gew. 1,12 bei 18°; giebt mit alkoholischem Ammoniak behandelt *Methylxanthogenamid* nach

$$CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\SC_2H_5\end{smallmatrix} + NH_3 = CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\NH_2\end{smallmatrix} + C_2H_5SH,$$

welches der entsprechenden Aethylverbindung ebenfalls sehr ähnlich ist, sich aber durch den Schmelzpunkt (43°) unterscheidet. — Mit Kaliumäthylat liefert der Aether nicht wie erwähnt wurde das Salz $CO\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\SK\end{smallmatrix}$, sondern eine andere Verbindung.

2. *Sulphocarbonyloxäthylsulphomethyl*, erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf äthylxanthogensaures Kali nach der Gleichung

$$CS\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\SK\end{smallmatrix} + CH_3J = CS\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\SCH_3\end{smallmatrix} + KJ$$

Dieser Aether ist in allen physikalischen Eigenschaften mit dem vorhergehenden durchaus identisch. Siedep. 184°, spec. Gew. 1,129 bei 18°; unterscheidet sich aber im chemischen Verhalten, namentlich gegen alkoholisches Ammoniak, wobei *Xanthogenamid* und *Methylmerkaptan* nach der Gleichung

$$CS\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\SCH_3\end{smallmatrix} + NH_3 = CS\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\NH_2\end{smallmatrix} + CH_3SH$$

entsteht. Ersteres schmilzt bei 38°. — Mit Kaliumäthylat entsteht der Voraussetzung gemäss die Verbindung $CO\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\SK\end{smallmatrix}$.

3. *Dimethyläther der Xanthogensäure*, $CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\SCH_3\end{smallmatrix}$, wird erhalten durch Behandlung von methylxanthogens. Kali mit Jodmethyl. Ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von 167–168° Siedep. und 1,176 spec. Gew. bei 18°; giebt mit Ammoniak *Methylxanthogenamid* nach

$$CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\SCH_3\end{smallmatrix} + NH_3 = CS\begin{smallmatrix}OCH_3\\NH_2\end{smallmatrix} + CH_3SH,$$

dessen Schmelzp. 43°, und mit Kaliumäthylat dieselbe Verbindung wie oben.

Hiernach geht Vf. auf das Verhalten der verschiedenen Aether zu Kaliumäthylat und -methylat näher ein. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 114.)

H. Huppert, Zur Geschichte der *Uramidosäuren*. Salkowski hat in seinem Berichte über die Synthese der Taurocarbaninsäure (C.-Bl. 1873, 741) die Vermuthung ausgesprochen, dass sich das Sarkosin in gleicher Weise in die Verbindung $C_4H_8N_2O_3$ werde überführen lassen, welche O. Schultzen (C.-Bl. 1872. 629) nach Fütterung von Sarkosin im Harne von Hunden aufgefunden hat. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften lässt sich dieser Körper als Methylhydantoinsäure (Methyluramidoessigsäure) auffassen. Schon vor längerer Zeit hat Vf. den Versuch gemacht, die Methylhydantoinsäure synthetisch darzustellen und zu diesem Zwecke Sarkosin mit Harnstoff geschmolzen. Beide vereinigen sich in der That; aber es bildet sich dabei nicht Methylhydantoinsäure, $\begin{smallmatrix}CH_2\,.\,(CH_3)\,N\,.\,CO\,.\,NH_2\\CO\,.\,OH\end{smallmatrix}$, sondern die um H_2O ärmere Verbindung, das Methylhydantoin, $\left.\begin{smallmatrix}CH_2-(CH_3)N\\|\\CO-NH\end{smallmatrix}\right\rangle CO$. Das Product ist nach Zusammensetzung u. Eigenschaften mit dem Körper (Methylhydantoin) identisch, den man neben Sarkosin beim Kochen von Kreatin oder Kreatinin mit Barythydrat erhält. Ob

sich die Methylhydantoinsäure in anderer Weise, z. B. durch Behandeln von Sarkosin mit cyans. Kali, reiner erhalten lässt, werden weitere Versuche ergeben.

Die Fähigkeit der Amidosäuren, sich mit Harnstoff oder Cyansäure zu Substanzen zu vereinigen, welche der Hydantoinsäure oder dem Hydantoin entsprechen, scheint übrigens eine allgemeine zu sein. Der schon ziemlich grossen Reihe bereits bekannter Verbindungen dieser Art glaubt Vf. noch eine neue hinzufügen zu können: durch Schmelzen von Leucin mit Harnstoff hat in des Vfs. Laboratorium für angew. med. Chemie in Prag **Fr. Hofmeister** eine in Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche sich durch ihre Eigenschaften von Leucin unterscheidet und die Uramidocapronsäure sein dürfte. Mit der Untersuchung dieses Körpers ist Hofmeister noch beschäftigt. Nach O. Schultzen entsteht der Harnstoff im Thierleibe nicht direct aus den Eiweisskörpern, sondern unter dem Einfluss einer Synthese aus den Amidosäuren der Fettsäurereihe (Leucin, Glykokoll). Es wäre demnach (und aus anderen Gründen) anzunehmen, dass die Eiweisskörper im thierischen Organismus zunächst in dieselben Producte gespalten würden, wie durch künstliche Zersetzungen der verschiedensten Art. Nun haben aber die Untersuchungen von Hlasiwetz und Habermann als solche Zersetzungsproducte der Eiweisskörper, und zwar als die einzigen, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure kennen gelehrt, deren weitere Schicksale im Körper noch zu erforschen sind. Ist die Annahme von Schultzen bezüglich der Harnstoffbildung richtig, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Asparaginsäure und die Glutaminsäure (oder wahrscheinlich richtiger das Asparagin und das Glutamin) in ähnlicher Weise die Muttersubstanzen der Harnsäure sind, wie die Amidosäuren der Fettsäurereihe die des Harnstoffes. Versuche, die der Vf. in der Absicht angestellt hat, dem Aspargin den Carbaminsäurerest (aus Harnstoff und aus Cyansäure) hinzuzufügen, haben bis jetzt noch zu keinem Resultate geführt, sind aber noch nicht aussichtslos. Er wird diese auf die Bildung des Harnstoffes, der Harnsäure und des Kreatins Bezug habenden Fragen einer weiteren chemischen und physiologischen Prüfung unterwerfen.

In dieser Hinsicht ist der von **Hofmeister** mit Bestimmtheit geführte Beweis bemerkenswerth, dass das bei der Verdauung von Eiweissubstanzen (Fibrin) durch Pankreatin entstehende Product, das „Pepton", nichts weiter ist, als ein Gemenge von Leucin, Tyrosin und wenigstens noch zwei anderen Substanzen, welche von den Eiweisskörpern ebensoweit abstehen, wie das Tyrosin und das Leucin. Man hat das Gemisch der verschiedenen Verdauungsproducte, das Pepton, darum für eine einheitliche Substanz gehalten und den Eiweisskörpern an die Seite gestellt, weil es die allgemeinen Eiweissreactionen giebt. Hofmeister hat aber gefunden, dass den einzelnen von einander trennbaren Verdauungsproducten auch nur einzeln die Eiweissreactionen zukommen. Das Tyrosin, und nur dieses, giebt die Millon'sche Reaction, eins der neuen Spaltungsproducte, und gleichfalls blos dieses, zeigt die sog. Biuretreaction, beide neue Körper geben aber die Xanthoproteinsäureprobe, und zwar jeder in verschiedener Weise. Die Vff. hoffen diese neuen, sehr veränderlichen und darum schwer fassbaren Verdauungsproducte, deren Existenz als unzweifelhaft erwiesen ist, genauer charakterisiren und nach einer weniger tief greifenden Methode, als die bisher angewandten, die primären Spaltungsproducte der Eiweisskörper darstellen zu können. Bei der Magenverdauung scheinen ausser dem Acidalbumin auch ebensolche primäre Spaltungsproducte zu entstehen, die mit den bei der Pankreasverdauung gebildeten identisch oder doch nahe verwandt sein dürften; die Vff. werden auch diese in den Bereich ihrer Untersuchung ziehen.

Wenn man die *Taurocarbaminsäure* übrigens mit den übrigen Uramidosäuren in Analogie stellt, wie das auch Salkowski selbst thut, und wovon abzusehen kein Grund vorliegt, so kommt ihr nicht die von Salkowski aufgestellte Formel

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH \cdot SO_3H \\ CO \cdot NH_2 \end{matrix}$$ zu, sondern die Formel $$\begin{matrix} CH_2—NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot SO_3OH \end{matrix}$$,

wenn man das Taurin selbst als eine Amidosäure betrachtet. (Ber. chem. Ges. **6**. 1278.)

E. Salkowski giebt über die *Formel der Taurocarbaminsäure* eine Berichtigung und stimmt Huppert bei. (Ber. Ges. **6**. 1312.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Trécul, Ueber den *Ursprung der Hefe*, mit Beziehung auf Pasteur's Arbeit über das Bier. (C. r. **77**. 1313.)

Pasteur erwiedert hierauf. (C. r. **77**. 1366.)

Peschechonow, Ueber den Einfluss des *Thymols auf einige thierische Fermente*. Die vielfachen positiven Resultate, welche durch den Gebrauch des Phenols erhalten wurden, haben dasselbe in die Reihe der wichtigsten pharmakologischen Mittel gestellt, namentlich für die chirurgische Praxis. Allein wie gross auch seine Bedeutung als Mittel zur Vernichtung des Fäulnissprocesses, zur Heilung von Wunden etc. ist, so wird diese durch einige andere Eigenschaften verringert, zu denen sein unangenehmer und erstickender Geruch ge-

hört. Dieser Geruch, wohlbekannt in den chirurgischen Hospitälern, durchdringt auf lange das Bett, die Kleider u. Luft u. ist gleich unerträglich dem Kranken und Chirurgen. In Folge dessen erscheint es wünschenswerth, dem Phenol einen Stoff zu substituiren, der mit ersterem in den hauptsächlichsten chemischen Eigenschaften übereinstimmt. Zu der Reihe der Körper, deren Repräsentant das Phenol ist, gehört auch das Thymol (acidum thymicum), das als Homolog mit dem ersteren viele chemische Eigenschaften theilt, sich jedoch durch seinen guten, ja angenehmen Geruch von ihm unterscheidet. Das Thymol hat die Formel $C_{10}H_{14}O$, schmilzt bei 44° C. und siedet bei 230° C.; es ist in 333 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich; mit ätzenden Alkalien bildet es Salze, die schon von der Kohlensäure zerlegt werden. Eine conc. Lösung besitzt einen scharfen Geschmack, eine verdünnte schmeckt nach Hb. thymi und erzeugt das Gefühl der Kälte wie Pfeffermünze.

Die Anwendung des Thymols in Stelle der Carbolsäure ist schon in den Jahren 1868 bis 1869 von Paquet (Bulletin général de thérapeut. 1868) in den Pariser Hospitälern versucht worden und zwar mit günstigem Erfolge; Schade nur, dass diese Versuche sich blos auf einfache Beobachtungen der Wirkung dieses Mittels bei einigen Kranken beschränken, die nicht gestatten, bestimmtere Schlussfolgerungen zu ziehen. Alles, was wir in dieser Beziehung über das Thymol wissen, ist in drei Artikeln enthalten, die in den Jahren 1868 bis 1869 im Bulletin général de thérapeut. abgedruckt sind. Einer der Autoren dieser Artikel, Paquet, überzeugte sich zuerst von dem unzweifelhaften Nutzen der Anwendung des Thymols. In Folge einiger glücklich gelungenen Kuren von Wunden mittels Umschlägen und Einspritzungen bezeichnet er das Thymol als ein vortreffliches chirurgisches Mittel bei üblen Wunden, das seines angenehmen Geruches wegen die Carbolsäure verdrängen müsse. Uebrigens beschränkte sich P. nicht allein auf die äusserliche Anwendung, sondern verordnete es auch bei Gangrän der Lungen und erhielt in zwei Fällen ein unerwartet günstiges Resultat durch Inhalation der Thymoldämpfe. Er schreibt dem Mittel eine belebende und antiseptische Wirkung zu: im ersteren Falle erregt es die Schleimhaut der Bronchien und verändert die Feuchtigkeit, die flüssiger wird, weniger Mucin enthält und deren Ausscheidung, wenn gleich etwas verstärkt, so doch bedeutend erleichtert erscheint; ausserdem vernichtet es den üblen Geruch des Auswurfes. Diese wichtigen Eigenschaften veranlassten P. in der Folge, das Thymol häufig bei chronischen Lungenkatarrhen und Husten zu verordnen, und immer zur Erleichterung der Kranken. Durch das Einathmen der Dämpfe soll jedoch nicht allein die Feuchtigkeit verändert werden, sondern die Oberfläche der kranken Stellen in einen vortrefflichen Zustand der Heilung übergehen. — Der Autor des zweiten Artikels, Bouillon, beschreibt die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Thymols und empfiehlt dasselbe, gestützt auf die Versuche von Paquet, in allen den Fällen anzuwenden, wo das Phenol indicirt ist. Endlich findet sich noch eine kurze Notiz in Mouvem. médic. 15 über eine mit glänzendem Erfolge versuchte Verwendung des Thymols. Geraldes versichert, dass eine conc. Lösung desselben die Salpeters. u. den Höllenstein bei der Canterisation der Zahnnerven vollständig zu ersetzen im Stande sei und dabei nicht solche Schmerzen verursache, wie die beiden genannten Mittel.

Es ist klar, dass diese rasch ausgeführten wenigen Beobachtungen zur Lösung der Frage über die Wirkungsweise und Bedeutung des Thymols nur unvollkommen beitragen können und dass hierzu mehr wissenschaftliche vergleichende Untersuchungen erforderlich sind. In letzterer Zeit nun ist in dieser Beziehung von **Sulima-Samuillo** eine Arbeit unternommen worden zur Feststellung des Einflusses von Thymol auf die Milchsäure- und Alkoholgährung. Das Resultat der Untersuchung zeigte, dass Thymol beide Formen der Gährung aufhält; es zeigte sich sogar, dass dasselbe auf sie einen stärkeren Einfluss ausübt als Carbolsäure und Chininchlorhydrat. Erst durch diese Untersuchungen ist die Rolle, welche das Thymol in der Reihe der pharmakologischen Mittel spielt, positiv festgestellt u. die Voraussetzung bestätigt, dass es seiner Haupteigenschaft nach die Gährung verhindern müsse, woraus ferner seine Anwendung bei denjenigen Krankheiten, bei welchen sich Gährungs- resp. Fäulnissprocesse entwickeln, folgt.

Die Versuche erstreckten sich auf Speichel und Magensaft und ergaben, dass durch das Thymol sowohl die Wirkung des Speichels auf das Stärkemehl als auch die des Pepsins auf Eiweiss verlangsamt wird. Dieser Einfluss äussert sich auf die verdauende Kraft des Pepsins viel energischer als auf den Speichel. In dem einen oder anderen Falle steigert sich der verlangsamende Einfluss durch grösseren Zusatz der verglichenen Stoffe und es beginnt ein deutlicher Unterschied sich zu zeigen bei Gegenwart von 0,04 Grm. Thymol. Der Effect des Einflusses auf beide verdauende Flüssigkeiten ist sowohl beim Thymol als bei der Carbolsäure ein gleicher. (Pharm. Ztschr. für Russl. **12**. 609.)

H. Weiske, E. Wildt und **O. Pfeiffer**, Versuche über *Hippursäureausscheidung*. Meissner fand bei Fütterung von Kaninchen mit Mohrrüben keine Hippursäure im Harne, wohl aber, wenn den Mohrrüben Rohfaser beigemengt war und schloss daraus, dass die Cuticularsubstanz der für die Hippursäurebildung wesentliche Körper sei. Hofmeister verfütterte an Schafe Kleeheu und Wiesenheu; bei ersterer Fütterung wurden nur ganz ge-

ringe, bei letzterer bedeutende Quantitäten Hippursäure im Harne ausgeschieden; er zog daraus den Schluss, dass nicht die Cuticularsubstanz, sondern vielleicht das Proteïn die Muttersubstanz der Hippursäure sei. Zu positiven Resultaten gelangte jedoch Hofmeister bei dem von ihm eingeschlagenen Versuchsverfahren (Trennung der einzelnen Bestandtheile des Wiesenheues und Verfütterung desselben) nicht. Zur weiteren Beurtheilung dieses Gegenstandes wurden auf der Versuchsstation Proskau Kaninchen auf verschiedene Weise gefüttert. Die Thiere befanden sich in Ställchen mit doppeltem Boden; der obere bestand aus starkem Messingdrahte, unter dem ein zweiter trichterförmiger Boden angebracht war, so dass die Gesammtmenge des Harns in einem untergestellten Glase gesammelt werden konnte, während die festen Excremente auf dem Drahtboden zurückblieben. Zur Untersuchung wurde jedes Mal der binnen 24 Stunden entleerte Harn verwendet u. an 4 Tagen Stickstoff, Hippursäure, Schwefelsäure und Phosphor bestimmt. Jedem Versuche ging eine Vorfütterung von 5 Tagen voraus. Als Resultat ergab sich, dass bei Fütterung mit reinem Grase (ohne Wiesenkräuter) nur ganz geringe Mengen eines stark gefärbten Bodensatzes, bei Grünkleefütterung geringe Mengen Hippursäure, bei Wiesengras- und Wiesenheufütterung (Gras mit den Wiesenkräutern) dagegen bedeutende Quantitäten von Hippursäure im Harne zur Ausscheidung gelangten. Da die Fütterung mit reinem Grase und mit Grasklee, Wiesenkräutern in zwei verschiedenen Perioden dasselbe Resultat ergab, so liegt die Vermuthung nahe, dass die bei Wiesenheufütterung regelmässig vorhandene bedeutende Hippursäure-Ausscheidung nicht vom Grase, sondern von den dem Grase beigemengten Kräutern herrührt. Versuche, die in dieser Richtung noch weiter ausgedehnt werden sollen, bestätigten dies. Z. B. wurden bei Fütterungen mit Leontodon Taraxacum, welches in dem Wiesengrase in grösster Menge enthalten war, nicht unbedeutende Quantitäten Hippursäure im Harne ausgeschieden.

Durchschnittlich wurden ausgeschieden:

Bei reiner Grasfütterung auf 1 Thl. N	0,139	Hippursäure
bei Grünkleefütterung auf 1 Thl. N	0,433	„
bei Wiesengrasfütterung (incl. Kräuter) auf 1 Thl. N	1,556	„
dasselbe getrocknet auf 1 Thl. N	1,157	„
bei Fütterung von Leont. Tarax. auf 1 Thl. N	1,636	„

(Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Wiesb. 1873. 115.)

Ferd. Fischer, *Verunreinigung eines Brunnens durch die Abfälle einer Gasanstalt.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 123.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Berthelot, Beiträge zur Geschichte des *Kohlenstoffes*, des *Graphits* u. der *Meteoriten*. (Ann. chim. phys. [4] **30.** 419.)

Ad. Carnot, Ueber einige *Mineralien aus dem Wismuthlager von Meymac*. Vf. legt folgende Mineralien der chem. Ges. zu Paris vor: *Wismuthmetall*, mit krystallinischem glänzenden Bruche und seinem gewöhnlichen Metallglanze; *Schwefelwismuth* von faseriger Textur, bläulich schwarz, geringe Mengen Blei, Eisen, Antimon und Arsen enthaltend; *Wismuthoxyd*, oder besser gesagt Hydrocarbonat, entstanden durch eine Veränderung des Sulphites, dessen faserige Structur es noch besitzt; *Antimonwismuth*, mit etwas Blei, Arsen und Schwefel, von grauer Farbe; *Mispikel*, geringe Mengen Antimon, Wismuth und Blei enthaltend; *kohlensaures u. schwefelsaures Blei; molybdäns. Blei*, in kleinen tafelförmigen Krystallen; *Wolfram*, mit glänzendem Bruche, eine verhältnissmässig grosse Menge Tantalsäure enthaltend; ausserdem *wolframs. Kalk* u. *Wolframsäurehydrat*. (Bull. soc. chim. Par. **20.** 483.)

A. Hosäus, *Analyse der Carlsquelle zu Bad Helmstedt*. Ueber das Wasser dieser Quelle liegt bereits eine Untersuchung von Fresenius (C.-Bl. 1873. 571) vor. Seit dieser Zeit aber ist die Quelle neu gefasst worden, und eine Vergleichung der unten folgenden Zahlen mit den von Fr. erhaltenen zeigt einen Einfluss der Arbeiten auf den Charakter des Wassers. Das Wasser erscheint in den Trinkgläsern hell und klar und vollkommen ruhig, wird aber in Folge der Einwirkung der Luft auf das kohlens. Eisenoxydul bald etwas opalisirend. Die Temperatur desselben betrug im April bei 7° Lufttemperatur im Schachte = 9°C. Im Juni bei 18° Lufttemperatur 10°C., im Juli bei 25° Lufft. 10,1°C., im August bei 21° Lufft. 10°C. Während der Dauer der Saison also 10°, eine Temperatur, die schon auf einen mässig tiefen Ursprung schliessen lässt. Das spec. Gew. wurde zu 1,00002 ermittelt, während Fr. 1,0000381 fand. Der Geschmack des Wassers ist milde eisenartig. Einen Geruch zeigt dasselbe nicht und die Spuren von Schwefelwasserstoff, welche früher von Fr. durch Schütteln einer halb gefüllten Flasche erkannt wurden, hat Vf. trotz wiederholter Prüfungen im Verlaufe der letzten Saison nicht zu erkennen vermocht. Die Zusammensetzung des Wassers ist folgende: In der ersten Rubrik sind die kohlens. Salze als einfache Carbonate und in der zweiten als wasserfreie Dicarbonate berechnet.

Chlornatrium	0,01232 Thle.	0,01232 Thle.
Schwefels. Natron	0,01518 „	0,01518 „
„ Kali	0,00174 „	0,00174 „
Kohlens. Kali	0,00844 „	0,01112 „
„ Magnesia	0,00146 „	0,00222 „
„ Kalk	0,01136 „	0,01636 „
„ Baryt	0,00011 „	0,00012 „
„ Eisenoxydul	0,02479 „	0,03419 „
„ Manganoxydul	0,00026 „	0,00035 „
Basisch phosphors. Kalk	0,00666 „	0,00666 „
Kieselsäure	0,00725 „	0,00725 „
Harz	0,00035 „	0,00035 „
Summa der festen Bestandtheile	0,08992 Thle.	0,10786 Thle.
Kohlensäure mit d. Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden	0,01794 „	— „
Kohlensäure völlig frei	0,08270 „	0,08270 „
Summa aller Bestandtheile	0,19056 Thle.	0,19056 Thle.

Auf Grund seiner früheren Untersuchungen hat Fresenius den Charakter der Carlsquelle besprochen und dieselbe mit ähnlich zusammengesetzten Wässern verglichen. Fasst man Alles zusammen, resumirt er am Schluss seiner Abhandlung, so kann man sagen, die Carlsquelle, eine Eisenquelle von mittlerem Eisengehalte, ist dadurch ausgezeichnet, dass sie die Wirkung des gelösten kohlens. Eisenoxyduls so rein und unbeeinflusst durch die Wirkung freier Kohlensäure oder gelöster Salze der Alkalien und alkalischen Erden bildet, wie das bei keiner anderen Eisenquelle der Fall ist. Dieser Ausspruch wird durch die vorliegenden Zahlen nicht nur bestätigt, sondern noch erweitert, denn durch die Neufassung ist das Wasser der genannten Quelle auf der einen Seite eisenhaltiger, auf der anderen noch reiner und freier von anderen Bestandtheilen geworden, als es früher war, und es dürfte kaum eine zweite Quelle geben, welche eine ähnliche Zusammensetzung aufzuweissen hat, als die Carlsquelle zu Bad Helmstedt. (Arch. Pharm. [3]. **3**. 507.)

7. Analytische Chemie.

F. Mohr, Zur *technisch-chemischen Gasanalyse*. Vf. giebt an, wie man den vom Clem. Winkler construirten Apparat, den er für zu zerbrechlich und zu theuer erklärt, sich mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln des Glasblasetisches selbst herstellen kann. (Z. anal Chemie **12**. 290.)

O. Abesser und **M. Märker,** Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes im Chilisalpeter*. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Chilisalpeter bildet in neuerer Zeit sehr häufig den Gegenstand von Untersuchungen in agriculturchemischen und technischen Laboratorien. Da die Untersuchung sich fast ausschliesslich in den Monaten der landwirthschaftlichen Anwendung des Chilisalpeters, d. h. im April bis Juni jeden Jahres, anhäufen, so ist es von Wichtigkeit, eine Methode zu besitzen, welche schnell und einfach auszuführen ist. Diesen Ansprüchen genügt die in ihrer Zuverlässigkeit allerdings vorzügliche Methode von Schlösing nicht, weil dieselbe nicht einfach genug ist, um die Ausführung von mehrfachen Bestimmungen nebeneinander zu gestatten, ebenso wenig aber auch die Methode von Siewert, deren Zuverlässigkeit ausserdem bei Gegenwart von geringen Mengen von Salpetersäure höher zu sein scheint wie bei Anwendung von grösseren Mengen; wenigstens stimmen die im Laboratorium der agriculturhistorischen Versuchs-Station Halle gemachten Erfahrungen mit den in anderen analytischen Laboratorien ausgeführten Beobachtungen dahin überein, dass die Siewert'sche Methode bei Anwendung von 1—1½ Grm. Chilisalpeter, einer Menge, welche man verwenden muss, um eine einigermassen sichere Durchschnittsprobe zu haben, an Zuverlässigkeit häufig zu wünschen übrig lässt. Dagegen ist es bestimmt, dass man durch Erhitzung mit Kieselsäure, Quarzpulver, Sand, Boraxglas und saurem chroms. Kalium die Salpetersäure aus reinem salpeters. Salzen austreiben und aus dem Gewichtsverlust bestimmen kann (Fresenius). Mit der Zunahme der Verwendung von Chilisalpeter sind leider Verfälschungen desselben nicht ausgeblieben; dieselben bestehen entweder in einer Beimengung von Kochsalz od. auch häufig von Stassfurter Kalisalzen (dieselben sind im Aussehen dem rohen Chilisalpeter sehr ähnlich), welche neben den Chlorverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden, schwefels. Salze derselben Metalle enthalten. Es fragt sich nun: „Ist bei Gegenwart derartiger Beimengungen die Bestimmung der Salpeters. aus dem Gewichtsverlust noch anzuwenden?“ Die Vff. haben zur Beantwortung dieser Frage verschiedene Controlbestimmungen ausgeführt und zwar mit Gemengen von Chilisalpeter mit Chlornatrium, schwefels. Natrium und Kainit. Die Resultate zeigen eine ganz befriedigende Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen und es folgt daraus, dass die Salpeteruntersuchung

durch Glühen mit Sand auch bei sehr starken Verunreinigungen mit den genannten Salzen brauchbar ist; selbstverständlich muss jedoch für den richtigen Ausfall der Wasserbestimmung, welche von dem Glühverluste in Abzug zu bringen ist, gesorgt werden; dieselbe muss unter Umständen bei höheren Temperaturen als 100° C. ausgeführt werden. (Z. anal. Chem. **12**. 281.)

F. Mohr, *Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff mit Jod.* Bei der durch Bunsen eingeführten volumetrischen Methode, welche sich auf das Verhalten der schwefligen Säure zu Jod gründet, muss jene in einer sehr starken Verdünnung angewendet werden, worin eine grosse Unbequemlichkeit und zu gleicher Zeit eine Fehlerquelle liegt. Vf. findet, dass diese Schwierigkeit vollkommen beseitigt ist, wenn man die schweflige Säure in einer Lösung von doppeltkohlens. Natron aufnimmt; zunächst wirkt diese Lösung sogleich nicht im Geringsten auf die blaue Jodstärke und die sich bildende Schwefelsäure findet in dem Natron Bindung, und somit ist die Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und Jodwasserstoff ausgeschlossen. Zur Bestimmung der schwefligen Säure hat man die reine Säure in einer Lösung von doppeltkohlens. Natron oder anderthalb kohlens. Ammon aufzunehmen. und schwefligs. Salze darin zu lösen. (Z. anal. Chem. **12**. 292.)

Otto Pettersson, Beiträge zur *quantitativen Bestimmung der Selensäure.* Zur Bestimmung der Selensäure ohne vorhergehende Reduction bediente man sich früher der Methode, die Selensäure als selens. Baryt auszufällen, verliess dieselbe aber wieder, weil der selens. Baryt in noch höherem Grade als der schwefels. die Eigenschaft hat, andere an und für sich lösliche Barytsalze und Salze der Alkalien mit niederzureissen, so zwar, dass man den Niederschlag durch Auswaschen nicht von denselben befreien kann; sodann aber auch, weil der selens. Baryt im Wasser, mehr noch in verdünnter Säure, weit löslicher ist, als der schwefelsaure. Vf. hat über die Löslichkeit in Wasser Versuche angestellt und gefunden, dass 100 C.-C. einer in der Siedehitze gesättigten wässrigen Lösung beim Abdampfen im Mittel 0,0128 selens. Baryt hinterlassen. Ferner untersuchte er das Verhalten dieses Salzes beim Glühen und fand, dass es schwache Glühhitze lange Zeit verträgt, ohne an Gewicht abzunehmen, dass es sich aber bei starker Glühhitze vollständig unter Sauerstoffabgabe in selenigs. Baryt umwandelt. — Das Verhalten der Selensäure beim Kochen mit Salzsäure, wodurch sie sich unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reducirt, ist bekannt. Vf. hat Versuche angestellt, um die Art dieser Zusetzung zu verfolgen und Folgendes festgestellt: 1. Freie Selensäure und lösliche selens. Salze werden, mit überschüssiger, einigermassen concentrirter Salzsäure gekocht, leicht und vollständig zu seleniger Säure reducirt. 2. Auch unlösliche selens. Salze, z. B. selens. Baryt, werden durch Kochen mit etwas conc. Salzsäure leicht reducirt (bei dem Barytsalz muss man nach dem Kochen Wasser zusetzen, um das gebildete, in Salzsäure schwer lösliche Chlorbarium zu lösen). 3. Sehr verdünnte Salzsäure wirkt langsam und unvollständig auf Selensäure und die löslichen Salze derselben ein; auf die unlöslichen ist die Einwirkung selbst beim Kochen nicht sehr bedeutend. 4. Wenn man bei Ausführung von Analysen dies berücksichtigt und nicht zu verdünnte Salzsäure anwendet, so ist nach einem Kochen von 5—10 Minuten alle Selensäure reducirt und das Chlor vollständig ausgetrieben. Hieraus ersieht man, dass, da der jodometrischen Bestimmung des freiwerdenden Chlors nichts im Wege steht, sich die Selensäure auf diesem Wege maassanalytisch bestimmen lässt. Vf. hat dies verschiedene Male mit guten Resultaten ausgeführt. (Z. anal. Chem. **12**. 287.)

G. C. Wittstein, Ueber die *qualitative und quantitative Untersuchung des chromsauren Bleioxydes* auf Verfälschungen. Die hauptsächlichsten Verfälschungen des als Chromgelb, Chromorange, Chromroth im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxydes bestehen in schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Baryt; man trifft aber auch schwefelsauren Kalk (Gyps) darin, und selbst kohlensauren Kalk (Kreide). Letzterer Zusatz ist allerdings nicht glücklich gewählt, denn er verräth sich sofort beim Uebergiessen der Farbe mit einer Säure durch das entstehende Brausen. Im Nachfolgenden wird Verfasser auf alle vier genannten Verfälschungsmittel Rücksicht nehmen, dagegen auf die in dem Bleichromate hier und da enthaltenen Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde, keine Rücksicht nehmen, um den Untersuchungsgang nicht zu verwickelt zu machen, zumal derartige Materien zusammen nie über 1 p. c. betragen und daher auch nicht wohl gerügt werden dürfen.

I. Qualitative Untersuchung. a. Man übergiesst in einem Glaskölbchen 1 Grm. der Farbe (mehr davon anzuwenden ist nicht nöthig) mit 7 Grm. reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kohlensäure, resp. kohlensauren Kalk oder Kreide an. b) Man erwärmt hierauf und zwar so lange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiss erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 Grm. Weingeist von 90 p. c. hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die anfängliche gelbe Farbe der Lösung in eine rein grüne (bis die Chromsäure vollständig in Chromchlorid übergegangen ist, fügt dann noch 100 Grm. Wasser hinzu, filtrirt, sammelt den Niederschlag im Filter und wäscht ihn so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und, wenn sie Anfangs durch Bariumchlorid getrübt ward, eine solche Trübung nicht mehr giebt. Der nun-

mehrige Inhalt des Filters ist schwefelsaurer Baryt oder Schwerspath. c) Hatte das Filtrat eine Reaction auf Schwefelsäure gegeben, so ist diese entweder an Bleioxyd oder an Kalk oder an beide gebunden. d. Man giebt zu dem Filtrate 1 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und stellt in die Ruhe. Ein dadurch erzeugter feiner weisser Niederschlag besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd. e) Das schwefelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, wodurch alles Chrom als Oxydhydrat herausfällt, und nach Beseitigung desselben Oxalsäure hinzugefügt. Eine dadurch erzeugte Trübung rührt von Kalk her.

II. Quantitative Untersuchung. 1. *Verfälschung mit schwefelsaurem Baryt.* Man verfährt ganz so, wie I a und b angegeben ist, wägt den schwefelsauren Baryt nach dem Glühen und findet aus dem Verluste die Menge des chromsauren Bleioxydes. Will man zur Controlle auch dieses durch Wägung bestimmen, so fällt man aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Blei durch schwefelsaures Natron, und berechnet aus dem geglühten Niederschlage das Bleioxyd. Ferner fällt man aus der vom schwefelsauren Bleioxyde getrennten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak und berechnet aus dem geglühten Niederschlage die Chromsäure. $1Cr_2O_3 = 2CrO_3$.

2. *Verfälschung mit schwefelsaurem Bleioxyd.* Man erhitzt in einer Porcellanschale 1 Grm. der Farbe und 2 Grm. krystallirtes kohlensaures Natron mit 50 Grm. Wasser unter Umrühren und zuweiligem Ersetzen des verdunsteten Wassers eine halbe Stunde lang. Dadurch tritt alle Chromsäure und Schwefelsäure an das Natron, und das Bleioxyd scheidet sich aus (Anfangs als Carbonat, welches aber bald in schmutzig ziegelrothes wasserfreies Oxyd übergeht), sammelt dieses in einem Filter und wäscht es aus. Es kann als Controll-Object nach dem Trocknen und Erhitzen bis nahe zum Glühen gewogen werden. Die von dem Bleioxyde getrennte alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure stark übersättigt, die Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt, und aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure, oder auch gleich das derselben entsprechende schwefelsaure Bleioxyd berechnet. $BaO + SO_3 = PbO + SO_3$. — Der nach Abzug des letzteren von 1 Grm. der Farbe übrig bleibende Rest ist chromsaures Bleioxyd. Der hier erhaltene schwefelsaure Baryt hat fast immer einen Stich in's Gelbliche, herrührend von adhärirendem chromsauren Baryt, welcher sich durch Waschen mit Wasser nicht entfernen lässt, aber so äusserst wenig beträgt, dass er bei solchen Untersuchungen vernachlässigt werden kann. Will man ihn indessen ganz weiss haben, so muss er nach dem Auswaschen noch einmal mit Salzsäure heiss behandelt werden. Als zweites Controll-Object kann die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch alle Chromsäure enthält, dienen. Man versetzt sie mit einer neuen Portion Bariumchlorid und sättigt hierauf genau mit Ammoniak, wodurch die Chromsäure als chromsaurer Baryt herausfällt. Als Beweis der vollständigen Befreiung der Flüssigkeit von der Chromsäure dient ihre nunmehrige völlige Farblosigkeit; ein noch vorhandener Stich in's Gelbe würde einen weiteren Zusatz von Bariumchlorid nöthig machen. Der chromsaure Baryt wird nach dem Glühen gewogen.

3. *Verfälschung mit schwefelsaurem Kalk.* Man kocht $^1/_2$ Grm. der Farbe mit 100 Grm. Wasser, unter zuweiligem Ersetzen desselben, eine halbe Stunde lang, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, bis die ablaufende Flüssigkeit sich mit Bariumchlorid nicht mehr trübt, trocknet, glüht schwach und wägt ihn. Was er weniger wiegt als das in Arbeit genommene Quantum Farbe, ist schwefelsaurer Kalk, der aber als $CaO + SO_3 + 2\,HO$ in Rechnung zu bringen ist, da man wohl nie gebrannten, sondern den gewöhnlichen wasserhaltigen Gyps der Farbe zumischen wird. Der Gyps kann natürlich auch eigens in dem Filtrate entweder durch Eindampfen zur Trockne, oder durch Ausfällen seiner Schwefelsäure mittels Bariumchlorid bestimmt werden.

4. *Verfälschung mit kohlensaurem Kalk.* In einem Kohlensäure-Apparate behandelt man 1 Grm. der Farbe mit 5 Grm. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., erfährt durch den entstandenen Gewichtsverlust die Menge der vorhandenen Kohlensäure, und berechnet daraus die des kohlensauren Kalkes (der Kreide).

5. *Verfälschung mit schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk.* Der Vollständigkeit wegen soll nun auch der, indessen wohl nur selten vorkommende Fall einer Fälschung mit allen vier genannten Verbindungen zusammen berücksichtigt werden. Man kocht, wie in Nr. 2, in einer Porcellanschale 1 Grm. der Farbe mit 2 Grm. krystallisirter Soda und 50 Grm. Wasser unter Umrühren und zuweiligem Ersetzen des verdunsteten Wassers eine halbe Stunde lang, filtrirt, sammelt den Absatz im Filter, wäscht ihn vollständig aus, spült ihn in die Schale zurück, löst ihn mit Unterstützung sehr mässiger Wärme in Essigsäure, fällt aus der, von etwa noch verhandenem schwefelsauren Baryt (erster schwefelsaurer Baryt) getrennten Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, sammelt das entstandene Schwefelblei auf einem tarirten Filter, trocknet es bei 100° C., wägt es und berechnet daraus das ihm entsprechende Bleioxyd: $PbS = PbO$. Hierauf fällt man durch verdünnte Schwefelsäure den Baryt, und nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts (zweiter schwefelsaurer Baryt) den Kalk durch oxalsaures Ammoniak.

Die von dem vereinigten Bleioxyd-, Baryt- und Kalk-Niederschlage getrennte alkalische Flüssigkeit wird abermals wie in Nr. 2 mit Salzsäure stark übersättigt, die Schwefels. durch Bariumchlorid (dritter schwefels. Baryt) u. hierauf die Chromsäure durch Abstumpfen mit Ammoniak, nöthigen Falls unter nochmaligem Zusatze von Bariumchlorid, ausgefällt. Die Vertheilung geschieht dann auf folgende Weise: Da der in der Farbe enthaltene Schwerspath schon oben (in einer oder zwei Wägungen — als erster und zweiter schwefels. Baryt) direct ermittelt worden ist, so bleiben nur noch die Mengen der Bleioxyd- und Kalkverbindungen zu berechnen übrig. Zu diesem Zwecke bindet man die als chromsaurer Baryt erhaltene Chromsäure an Bleioxyd zu PbO + CrO_3 (Chromgelb) oder 2 PbO + CrO_3 (Chromroth), den Rest des Bleioxydes an Schwefelsäure zu PbO + SO_3, den nach Abzug dieser Schwefelsäure und der Schwefelsäure des zweiten schwefels. Baryts von der Schwefelsäure des dritten schwefels. Baryts verbliebenen Rest Schwefelsäure an Kalk zu schwefelsaurem Kalke mit Wasser = CaO + SO_3 + 2 HO, endlich den nach Abzug dieses Kalkes von dem durch die Oxalsäure erhaltenen Gesammtkalk an Kohlensäure zu CaO + CO_2.

6. Obgleich das Bleichromat und die genannten Verfälschungsmittel, mit Ausnahme des Gypses, kein Wasser enthalten, so wird man, auch bei genauester Arbeit, doch gewöhnlich einen Verlust an 1 bis 3 p. c. erleiden, der dann aus hygroskopischem Wasser besteht. Um hierüber keinen Zweifel zu lassen, bestimme man in 1 Grm. der Farbe den beim Erhitzen bis nahe zum Glühen sich ergebenden Gewichtsverlust, und bringe denselben nach Abzug des etwa vorhandenem Gypse angehörenden Wasserquantums als hygroskopisches Wasser in Rechnung. (Pol. J. **210**. 280.)

F. Mohr, Ueber *Traubenzuckerbestimmung*, auf das Kupferoxydul bezogen. Bei der üblichen Ausführung der Fehling'schen Probe ist es, namentlich bei gefärbten Flüssigkeiten, nicht immer leicht, den Endpunkt der Reaction zu erkennen. Deshalb ist es vorzuziehen, den Traubenzucker aus dem Kupferoxydul zu berechnen. Um hierüber feste Anhaltepunkte zu gewinnen, hat Vf. reinen Traubenzucker mit überschüssiger Kupferlösung reducirt und dabei Folgendes festgestellt. Es übt keinen nachtheiligen Einfluss auf das Resultat aus, ob der Ueberschuss der Kupferlösung mehr oder weniger bedeutend ist. Das Kupferoxydul wird maassanalytisch bestimmt, indem man es (nicht mit Eisenchlorid, sondern) mit saurem schwefels. Eisenoxyd oxydirt. Diese Lösung bereitet man sich, indem man rohes Caput mortuum oder Colcothar Vitrioli mit nur wenig verdünnter englischer Schwefelsäure übergiesst und in einer Porcellanschale bis zur Trockne erhitzt, dann in warmem Wasser löst und zuletzt mit Chamäleon prüft, ob Eisenoxydul vorhanden ist. Sollte dies der Fall sein, so wird Chlor eingeleitet, bis die Prüfung kein Eisenoxydul mehr ergiebt. Nachdem das Kupferoxydul mit dieser überschüssigen Eisenlösung behandelt worden ist, wird letztere mit Chamäleon zurücktitrirt. Von der Zentel-Normalchamäleonlösung entspricht nach des Vf. Versuchen 1 C.-C. im Mittel 0,003933 (ber. 0,00396) Grm. Traubenzucker. — Zur Werthbestimmung eines gegebenen *Stärkezuckers* hat man nur gleiche Mengen reinen (über dessen Darstellung vgl. o. 36) und des zu untersuchenden Zuckers mit gleichen Mengen Kupferlösung zu behandeln und die beiden ausgewaschenen Mengen Kupferoxydul in obiger Weise zu messen. (Z. anal. Chem. **12**. 296.)

Jul. Löwe, Beziehungen zwischen *Catechusäure* und *Catechugerbsäure*. Schon in einer früheren Arbeit über diesen Gegenstand hat Vf. auf die herrschenden Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure, sowie auf die den Catechu zusammensetzenden Körper hingewiesen und dort der Eigenschaft der wässrigen Lösungen der Catechusäure Erwähnung gethan, nämlich nach kurzem Kochen die Beschaffenheit zu erlangen die Leimlösung zu fällen, eine Reaction, welche der reinen Catechusäure bekanntlich nicht zukommt. Ob die erwähnten Lösungen der Catechusäure nun diese Umänderung erleiden in Folge einer Sauerstoffaufnahme bei ungehindertem Luftzutritt, oder nur in Folge der Mitwirkung der höheren Temperatur, wie bei der Umwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure, um diese Fragen schien es erforderlich engere Grenzen zu ziehen. Im Besitze völlig reiner Catechusäure versuchte der Vf. deren Verhalten in zugeschmolzenen Glasröhren bei Luftabschluss in Temperaturen von 108—110° C. zu studiren. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Gramme Catechusäure in zwei starken Glasröhren vertheilt, in heissem Wasser bis auf das kleinste Luftvolumen gelöst und nach Verdrängung der Luft die Spitzen der Röhren vor der Lampe schnell zugeschmolzen. Dieselben wurden darauf im gesättigten Kochsalzbade erhitzt. Nach Ablauf von 6—8 Stunden zeigte sich der wässrige Inhalt derselben kaum gefärbt und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Die Operation des Erhitzens wurde wieder begonnen und 8 Tage lang unterhalten. Nach Verlauf dieser Zeit war der sonst klare Inhalt der dem Bade entnommenen Röhren tief gelb gefärbt und schied sich aus ihm selbst bei längerem Liegen kein krystallinisches Sediment von unveränderter Catechusäure aus. Es unterlag somit nach diesem Versuche keinem Zweifel, dass die Catechusäure auch bei Abschluss der Luft und in Folge der Temperatur eine Verwandlung in wässriger Auflösung erleidet, und da ferner der Inhalt beim Oeffnen der Röhren keinen Gasdruck noch Gasausströmung zu erkennen gab, so darf hieraus vielleicht weiter gefolgert werden, dass die ganze Umwandlung der Catechusäure sich lediglich mit

einer Aufnahme oder Abgabe der Elemente des Wassers erklären liesse, da eine andere Annahme, wie Isomerie, vorläufig wegen der Differenz in der Zusammensetzung von Catechusäure und Catechugerbsäure nicht herangezogen werden kann Der den Röhren entnommene Inhalt gab nämlich mit den Auflösungen der Alkaloide, sowie mit Leimauflösung starke der Catechugerbsäure sehr ähnliche Niederschläge, Brechweinstein liess die verdünnte Lösung Anfangs klar, doch es stellte sich mit diesem Reagens, wie bei der Catechugerbsäure, erst nach einiger Zeit eine weisse flockige Fällung ein. Eine Mischung von Eisenchlorid und essigs. Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt Anfangs eine graublaue später sich mehr schwärzende, flockige Fällung.

Diesen erwähnten Erscheinungen nach bildet sich also aus der Catechusäure nur in Folge der höheren Temperatur eine Verbindung, welche, unzweifelhaft den Reactionen nach, in naher Beziehung zur Catechugerbsäure steht, wenn auch eine Identität beider noch näher zu begründen bleibt. Der vereinigte Inhalt beider Röhren wurde darauf nochmals mit Aether geschüttelt, um die etwa der Reaction entgangene Catechusäure aus der wässrigen Auflösung zu entfernen; denn da die Catechugerbsäure sich wenig, die Catechusäure hingegen sich ungleich leichter und reichlicher in Aether löst, so konnte dieses Lösungsmittel einerseits zur Trennung beider, andererseits zur Feststellung der Uebereinstimmung des in ihm unlöslichen Theiles mit der Catechugerbsäure benutzt werden. Die ätherische Auflösung liess nach der Destillation einen verhältnissmässig geringen Rückstand von Catechusäure, welche bei Behandlung des Rückstandes mit kaltem Wasser krystallinisch zurückblieb, während sich sehr kleine Mengen einer zweiten Verbindung in Wasser mit gelber Farbe zu einer Lösung verflüssigten, die mit Alkaloiden, Leimlösung etc. Niederschläge erzeugte. Die mit Aether geschüttelte wässrige Lösung liess nach Entfernung des Aethers beim Verdunsten neben Schwefelsäure einen bräunlichen, gummiartigen leicht abspringenden Rückstand vom Ansehen der Catechugerbsäure, welcher sich leicht und klar in kaltem Wasser auflöste und mit Alkaloiden, Leimlösung etc. Reactionen gab. Auch von Essigäther wird genannter fester Rückstand, ebenso wie die trockene Catechugerbsäure, mit rothbrauner Farbe verflüssigt. (Z. anal. Chem. 12. 284.)

Die Naturwissenschaften in ihrer Bedeutung für die sittliche Erziehung der Menschheit.

Vortrag, gehalten auf der 46. Versamml. deutscher Naturf. und Aerzte zu Wiesbaden

von

VIRCHOW.

Meine Herren! Viele von Ihnen werden, als Sie mein Thema gelesen haben, sich von selbst gesagt haben, dass ich mich in der Fortsetzung von Gedanken befinde, welche ich in der Naturforscher-Versammlung bei zwei anderen Gelegenheiten ausgeführt habe. Es war einmal im Jahre unmittelbar vor dem österreichischen Kriege, als wir uns in Hannover sahen, wo ich mir erlaubte, die Stellung der Naturwissenschaften namentlich gegenüber dem durch den Romanismus getragenen österreichischen Staatsgedanken zu entwickeln; es war dann ein Jahr nach dem französischen Kriege zu Rostock, als ich versuchte, die geistigen Grundlagen der neuen deutschen Einheit von unserem Standpunkte aus zu definiren. Ich kann einigermaassen stolz sein, meine Herren, dass die Geschichte beide Male in so kurzer Zeit meine Auffassung gerechtfertigt hat. Meine Rede in Hannover machte sehr böses Blut bei unseren österreichischen Collegen; aber schon ein Jahr nachher begann man in Oesterreich zu begreifen, dass der Romanismus die Ursache des Sturzes des alten Oesterreich gewesen sei. Meine Rostocker Rede berührte viele Einzelne unangenehm, und kaum ein Jahr nachher waren wir im Besitze der Kirchengesetze.

Wenn ich in diesem Augenblicke das Thema wieder aufnehme, so habe ich eine Art von äusserlichem Zeichen, dass das Thema richtig gewählt war. In der sonst in vollem Maasse von mir gewürdigten Rede des Vertreters der kgl. Staatsregierung in der vorigen Sitzung ist offen anerkannt, welchen Werth die kgl. Regierung auf die Naturwissenschaften lege ihres praktischen Nutzens wegen. Das wissen wir schon seit einiger Zeit, aber es genügt uns nicht; wir wünschen ein grösseres Quantum von Einfluss und wir wünschen es um so mehr in einem Augenblicke, wo die alten Stützen weggeräumt werden. Die sittliche Erziehung der Menschheit war in der europäischen Gesellschaft überall der Kirche anvertraut und es schien in der That, als ob die Kirche die eigentlich berufene Lehrmeisterin sei, weil es sich darum handelt, ein, wie man annimmt, seinem Ursprunge nach göttliches Besitzthum, welches den Menschen durch directe Schenkung von obenher zu Theil wurde, zu wahren und zu entwickeln, nämlich das Gewissen, den angebornen Richter, wie man sagt, — die innere Stimme von der man annimmt, dass sie ebenso wie die äussere Stimme un-

mittelbar beschert sei. Dagegen hat schon in der vorigen allgemeinen Sitzung ein anderer Vertreter der Naturwissenschaften, Herr SCHMIDT, das grosse Wort ausgesprochen, zu dem ich mich in gleicher Weise bekenne, dass das Gewissen kein angebornes Gut sei. Bei dieser Auffassung werden wir vom Standpunkte der Naturforschung aus betonen müssen, wie wir mitberufen sind, die Grundlagen der neuen Anschauung zu legen.

Wenn die Kirche als Hüterin der Gewissen so lange Zeit hindurch anerkannt worden ist, so geschah es, weil sie frühzeitig jene Gebote der äusseren Sittlichkeit in sich aufgenommen hat, welche schon aus den ältesten Zeiten menschlicher Cultur in bestimmt formulirten Sätzen herübergekommen sind und welche insofern die sichersten Grundlagen der späteren Tradition wurden. Die zehn Gebote, wie sie der jüdischen und christlichen Erziehung zu Grunde liegen, die entsprechenden Gebote, wie sie machen anderen Religionen aus frühen Culturperioden gerettet worden sind, alle diese entsprechen mehr oder weniger im Ganzen und Grossen dem, was ich nennen möchte die äusserliche Sittlichkeit, die vorgeschriebene Sittlichkeit, jene Sittlichkeit, welche eine für die Gesellschaft und die Einzelnen nützliche Handlungsweise, eine gewisse Sicherheit der menschlichen Beziehungen vermittelt, aber welche doch fern davon ist, die innere Sittlichkeit zu begründen, welche das Individuum mit der Möglichkeit ausstattet, auch in schwierigen Fällen des Conflictes sich zurecht zu finden; denn die bloss äusserlichen Gebote geben keine Norm für den Conflict. Und, meine Herren, täuschen wir uns darüber doch nicht, dass die Schwierigkeiten der modernen Staaten und Gesellschaften eben in der Häufung der Conflicte liegen. Je einfacher eine Gesellschaft ist, je kleiner ein Stamm ist, je begrenzter das Gebiet, auf dem er sich entwickelt, um so einfacher muss sich auch die moralische Grundlage gestalten, welche sich traditionell für diese Genossenschaft feststellt. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass noch heutigen Tages, wo mit so vielen Berührungspunkten die moderne Cultur nach allen Seiten hin auch die entferntesten und scheinbar abgeschlossensten Völker getroffen hat, unsere europäischen Forscher doch immer noch auf vereinzelte Beispiele, ja auf grössere Gebiete stossen, wo sie Bevölkerungen kennen lernen, bei denen sie erstaunt sind, wie ohne irgend welches kirchliches Gepränge doch die moralischen Gesetze in einer Weise anerkannt sind, die ihnen Bewunderung einflösst. Viele von Ihnen haben vielleicht die treffliche Darstellung des berühmten englischen Reisenden R. WALLACE über den malayischen Archipel gelesen und da, denke ich, wird den Meisten gleich mir ein Augenblick der Ueberraschung gekommen sein, wenn Sie am Schlusse des zweiten Theils gegen das Ende des Werkes diesen vortrefflichen Beobachter auch auf die Frage der Moral kommen sahen und wenn er schliesslich sein Urtheil dahin zusammenfasst, dass er erklärt: „Man sagt nicht zu viel, wenn man behauptet, dass die Masse unserer (der englischen) Bevölkerung ganz und gar nicht über den Moral-Codex der Wilden hinausgekommen und in vielen Fällen sogar unter denselben herabgesunken ist. Eine defecte Moralität", fügt er hinzu, „ist der grosse Makel der modernen Civilisation und das grösste Hemmniss des wahren Fortschrittes". Aber dieses in einer gewissen Weise niederschlagende Urtheil wird sehr gemildert, wenn man sich erinnert, dass es hergenommen ist von überaus einfachen Völker-Verhältnissen. WALLACE selber sagt an einer anderen Stelle kurz vorher: „Ich habe in Südamerika und im Osten unter Gesellschaften von Wilden gelebt, welche kein Gesetz und keinen Gerichtshof hatten ausser der öffentlichen Meinung des Dorfes, die frei zum Ausdruck kommt. Jedermann respectirt auf das Gewissenhafteste die Rechte seiner Nebenmenschen und selten oder nie findet ein Eingriff in diese Rechte Statt; in einer solchen Gesellschaft sind Alle fast einander gleich". Sie sehen daraus schon, dass wir uns hier auf einem anderen Boden befinden, als auf dem Boden, auf dem sich die europäische Gesellschaft bewegt, denn dieser ist eben der Boden nicht blos der Ungleichheit, sondern der allergrössten Ungleichheit, welche existiren kann. Wenn dieselbe vielleicht äusserlich nicht so stark ist, wie die des Alterthums, wo die Sclaverei noch als nothwendiger regelmässiger Bestandtheil der gesellschaftlichen Ordnung erschien, ohne welchen die Erhaltung dieser Ordnung überhaupt nicht als möglich erachtet wurde, so werden wir doch immer zugestehen müssen, dass ein grosser Theil unserer Bevölkerung in Zuständen lebt, die in der That den Zuständen der Sclaverei nicht sehr entrückt sind. Und wenn wir uns nun die Aufgabe der sittlichen Erziehung eines so complicirten, eines auf so ungleicher Grundlage sich bewegenden Gemisches von Menschen hinstellen, so müssen wir allerdings andere Mittel dazu in Anwendung bringen als die öffentliche Meinung des Dorfes, welche in Südamerika wie im fernen Osten ausreicht, um den gegenseitigen Respect der Menschen herbeizuführen. WALLACE übersieht aber in seiner Betrachtung, dass auch diejenige Moral, von der er spricht, nur die äusserliche Moral ist, die Moral, welche Anfangs conventionell, durch das Bedürfniss gestaltet wird, welche sich aber nach und nach in der Form eigentlich gesetzlicher Paragraphen fixirt, und welche dann eben auch in festgestellten Sätzen überliefert wird und in dieser Form die Grundlage der Erziehung wird.

Die Kirche hat sich im Wesentlichen nicht bemüht, für die grosse Masse der Bevölkerung über diese äusserlichen Gebote hinauszugehen; sie hat von einer eigentlichen Erziehung der Menschen zu freier sittlicher Selbstbestimmung im Allgemeinen abstrahirt. Das, meine Herren, ist der grosse Vorwurf, den wir den Kirchen machen müssen. Es ist ja unzweifelhaft, dass in den Anfangsverhältnissen und ursprünglichen Beziehungen der Moral-Codex, wie er in diesem oder jenem Gebiete sich fixirte, ausreichen mag, aber wenn die Gesellschaft sich mehr entwickelt, wenn die Cultur kommt, wenn die Ungleichmässigkeit sich entwickelt, dann entsteht sehr bald und immer häufiger der Conflict und in diesem Conflicte erhebt sich mehr und mehr jener uralte Gegensatz, der in

neuester Zeit so vielfach in der Phrase von dem Gegensatze des Wissens und des Glaubens ausgedrückt worden ist. Wir hatten, wie Sie wissen, zweimal diesen Kampf gegen das Wissen in der Geschichte unserer besonderen religiösen Entwickelung. Das erste Buch Moses hat die Welt mit dem Dogma beglückt, dass der Baum der Erkenntniss dem Menschen verboten sein sollte und dass, als dieser Baum endlich zugänglich wurde, der Sündenfall eintrat. Und wir finden zum zweiten Mal diese Verdammung des Wissens, als mit der Ausbreitung der mittelalterlichen Cultur das moderne Papstthum in seinen hierarchischen Bestrebungen sich eingeengt fühlte. Der grosse Papst INNOCENZ III. war es, der 1215 das Studium der naturwissenschaftlichen und naturphilosophischen Schriften des ARISTOTELES untersagte, welche bekanntlich bis dahin regelmässiger Bestandtheil der gelehrten Kirchenerziehung waren; und als sich dann immer noch die Ketzerei unter den Geistlichen, selbst unter den gegen die Ketzerei geschaffenen Mönchen, erhielt, da ist in immer schärferer Weise jener Bruch erfolgt, der immer bestimmter die stabile Feststellung der Dogmen gegenüber der sich weiter ausbildenden Wissenschaft constatirte. Jetzt, meine Herren, in diesem Augenblicke erleben wir das Schauspiel, dass der Staat, oder sagen wir lieber die Staaten genöthigt sind, aus der Hand der Kirche zurückzunehmen, was diese in nicht zulässiger Weise verwaltet hat; dass die Staatsmänner beginnen einzusehen, dass mit diesem bloss äusserlichen Moral-Codex nicht auszukommen ist. Es giebt auch keinen Staat, der an die Stelle des kirchlichen Moral-Codex einen genügenden staatlichen Moral-Codex setzen könnte. Die Gesetzgebung keines Staates wird jemals so weit fortgeschritten sein, dass sie in dem Maasse, als die Cultur sich entwickelt, immer in regelmässiger Weise nachgeht und die jeweiligen Stadien der Entwickelung fixirt in bestimmte Paragraphen von Gesetzen. Im Gegentheil, der moderne Staat, auch da, wo er das Staatsbewusstsein am vollständigsten entwickelt, wo er alle Kräfte für die höchsten politischen Zwecke am straffsten zusammenfasst, ist genöthigt, um diese Entfaltung der Kräfte zu Stande zu bringen, dem Individuum Raum zu schaffen. In dem Maasse aber, als die individuelle Freiheit, dieses, wie wir gewöhnlich sagen, ächt germanische Recht sich ausbreitet, in diesem Maasse müssen wir natürlich auch fordern, dass die individuelle Entwickelung in immer grösserer Ausdehnung nach sittlichen Principien gefördert werde.

Nun erlauben Sie mir, meine Herren, an diesem Punkte zurückzukommen auf die vorher schon angeregte Frage, welche vorweg entschieden werden muss: Ist das Gewissen ein ursprüngliches Vermögen, welches dem Menschen gegeben worden ist und welches er eben nur zu verwalten hat, oder ist das Gewissen ein Product der Entwickelung und ist es insofern auch als ein organisches Erzeugniss anzusehen?

Was man das Gewissen genannt hat, das soll jene innere Stimme sein, welche dem Menschen in bestimmten Lagen angiebt, ob etwas gut oder böse sei. Wenn Sie aber die Frage aufwerfen, was gut und böse ist, so werden Sie bald zu der Ueberzeugung kommen, dass es überhaupt etwas absolut Gutes und absolut Böses nicht giebt, und dass daher begreiflicher Weise das Gute und das Böse als solches kein Object der Naturforschung ist. Wäre es die Eigenschaft bestimmter Dinge, gut zu sein, und die Eigenschaft bestimmter anderer Dinge, böse zu sein, so würden wir als Naturforscher nicht umhin können, die Untersuchung nach dem Guten und Bösen mit in die regelmässige Betrachtung der Dinge aufzunehmen.

Nun giebt es ja allerdings gewisse Dinge, die uns augenblicklich als gut oder böse erscheinen können. Ein Gift kann als absolut böse erscheinen, ein Raubthier kann als absolut böse erscheinen und in der Tradition stellt man sich als das Raubthier aller Raubthiere den Teufel in höchsteigener Person vor. (Gelächter.) Allein wenn wir genauer nachsehen, so verschwinden uns alle diese Begriffe unter den Händen: wir wissen, ein Gift ist nur relativ Gift, es kann das andere Mal ein ausgezeichnetes Heilmittel sein; ein Raubthier ist auch nur relativ Raubthier und wenn wir gewisse Classen von Thieren ins Auge fassen, so gerathen wir in Verlegenheit, wo wir die Grenze stecken sollen. Jene unschuldigen Wesen, die man Fische nennt und die man oft als das höchste Ideal der Unschuld darstellt, sind, wenn wir ihnen genauer nachgehen, durch die Bank Raubthiere; wenn sie eben aus dem Eie entschlüpft sind, so verspeisen sie bereits kleinere Thiere; sie haben kaum angefangen sich zu bewegen, so findet man ihren Magen vollgestopft mit Leichen anderer Wasserthiere, die zu Dutzenden von ihnen verschluckt und auf die allergrausamste Weise massakrirt werden. Und so geht das Raubthierwesen durch die ganze Classe der Fische und man könnte sagen, die Fische seien der wahre Ausdruck des Bösen; ja, wenn man dies thut, könnte man eine descendirende Reihe in der Moral der Thiere aufstellen. Indessen, obwohl im Buddhismus eine ähnliche Anschauung sich in gewissen Formeln nachweisen lässt, so kann man doch nicht sagen, dass für die freie Selbstbestimmung des Menschen damit irgend etwas gewonnen wäre; im Gegentheil, wir müssen gestehen, dass jedes thierische Wesen auf Raub an anderen organischen Dingen angewiesen ist; wir alle können nicht ohne Raub existiren, man mag sich streiten darüber, ob mehr oder weniger, der Streit ist immer nur ein gradueller. Und wenn z. B. unsere Vegetarianer mit einem gewissen Stolz auf ihren wohlausgestatteten Körper hinweisen, so darf man nicht vergessen, dass eine Kuh, welche Milch giebt, und ein Huhn, welches Eier legt, für sie angenehme Erscheinungen sind und dass sie sich durchaus nicht, wenigstens in der Mehrzahl, Bedenken auferlegen, wenn es sich darum handelt, einem unschuldigen Kalbe die Milch zu rauben oder ein junges Huhn, ehe es überhaupt geboren ist, zu verspeisen. (Heiterkeit.) Raub, meine Herren, ist dabei immer und kein Mensch kann sich in dieser Beziehung der Sünde ganz entschlagen. Auch der Vegetarianer

tödtet wenigstens Pflanzen und auch er nimmt Theil an dieser der menschlichen Natur angebornen Raubgier. Diese ist auch, wie ich glaube, der Teufel, von dem man soviel gesprochen hat: das Bedürfniss des Raubes, das Bedürfniss, auf Kosten anderer Existenzen sich zu ernähren. Damit beginnt eben die lange Reihe der Sündenfälle, und der Apfel des Paradieses, obgleich auch er ein vegetabilisches Product war, ist doch immer ein lebendiger Apfel gewesen, der wieder Aepfel oder doch wenigstens wieder Aepfelbäume zeugen konnte und dem auf diese Weise die weitere Nachfolge abgeschnitten wurde. So stellt der Mensch sich in einer räuberischen Weise gegenüber der anderen organischen Natur dar und wir können uns nicht verhehlen, dass alle menschliche Entwickelung, alle Cultur sich immer wieder über Leichen vollzieht; jeder Fortschritt der Gesellschaft wird mit zahlreichen Opfern erkauft, nicht blos mit denjenigen, die sich freiwillig in die Schanze schlagen, sondern auch mit den noch viel zahlreicheren Opfern derer, die der neuen Culturstufe auf unwillkürliche Weise erliegen. Das ist das Bösartige, auf welches der Mensch angewiesen ist, das, wenn Sie wollen, Diabolische seiner Natur, dass er gar nicht existiren kann in der Unschuld einer Pflanze, wie Hr. Prof. NEUBAUER sie uns neulich geschildert hat, die weiter nichts braucht, als die Luft und den Fixirungspunkt auf dem Erdboden; so können wir uns leider nicht entwickeln, wir sind auf Zerstörung angewiesen, immer sehen wir die Entwickelung des Menschen unter Opfern anderer organischer Wesen sich vollziehen.

Aber wenn wir uns klar machen, in welcher Weise der Mensch mit dieser ursprünglichen Bösartigkeit seiner Natur sich entwickelt hat, so muss ich widersprechen, dass er nothwendig so bösartig sich entwickelt habe, wie es einzelne unserer Freunde noch gegenwärtig annehmen. Wir, die wir uns mit der Erforschung der prähistorischen Menschheit beschäftigen, leben in dem Widerstreite der Meinungen, ob der Mensch überhaupt, also jede Rasse ein Stadium des Cannibalismus durchgemacht habe oder nicht; ob der Mensch nothwendiger Weise das Stadium der Anthropophagie habe durchmachen müssen. Bei einzelnen unserer Freunde steht es als ein Dogma fest, dass kein einziges Volk in Folge seiner zerstörenden Eigenschaften nicht einmal seines Gleichen verspeist habe. In dieser Beziehung lehrt ein ausgiebigeres Studium der prähistorischen Reste, dass man sich zu sehr von einer vorgefassten Meinung hat bestimmen lassen. Die einzelnen Beispiele des Cannibalismus in Europa, wie wir sie aus Belgien, Dänemark und der Schweiz zu besitzen glaubten, haben sich bei genauer Prüfung als hinfällig erwiesen; an keiner Stelle in Europa haben sich wirklich unzweifelhafte Thatsachen ergeben, wodurch Anthropophagie constatirt wurde, und ich glaube deshalb auch dabei stehen bleiben zu können, dass die Anthropophagie kein nothwendiges Entwickelungsglied der Menschheit gewesen ist. Aber der Krieg der Menschen gegeneinander ist allerdings ein nothwendiges Entwickelungsglied gewesen und wir sehen ja noch gegenwärtig, dass wir nicht über dieses Stadium hinauskommen können, einfach deshalb, weil die wirkliche Moral, nicht blos die vorgeschriebene, die innerliche Moral, nicht blos die äusserliche, noch nicht so weit vorgeschritten ist, dass wir im Stande wären, sie zur Grundlage des öffentlichen Lebens Europas zu machen.

Wir haben in dieser Beziehung vielleicht sogar eine Art Rückschritt gemacht. Mancher von Ihnen, meine Herren, wird sich vielleicht noch erinnern, dass, als die erste kriegerische Bewegung in Europa in den Jahren 1848 und 1849 begann, namentlich der italienische Krieg, man es kaum für möglich hielt, dass die gegenwärtige europäische Menschheit noch Krieg führen könne; ein 40-jähriger Friede hatte so sehr die Menschen an den Gedanken gewöhnt, dass eine friedliche Entwickelung möglich und nothwendig sei, dass es Viele nicht für denkbar erachteten, dass man noch Krieg führen würde. Jetzt, meine Herren, wird es Wenige geben, ich weiss nicht, ob es überhaupt welche giebt, welche nicht die Ueberzeugung haben, dass wir mit unseren westlichen Nachbarn, wer weiss wie lange, nur auf dem Standpunkte des bewaffneten Friedens verhandeln können. Und warum können wir es nicht? Einfach deshalb nicht, weil trotz aller kirchlichen Einflüsse in Frankreich, trotz der höchsten Potenzirung, in der ja im Augenblicke die clerikale Herrschaft sich dort entwickelt, keineswegs ein Moral-Codex Geltung erlangt hat, der auch nur das Princip der allgemeinen Menschenliebe in sich aufgenommen hätte, welches doch als das erste und wichtigste Gebot des Christenthums bezeichnet werden muss.

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 4. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Januar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Die Naturwissenschaften in ihrer Bedeutung für die sittliche Erziehung der Menschheit. Vortrag, geh. auf der 46. Versamml. deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden, von VIRCHOW. (Schluss.) — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Groshans, Ueber die Natur der Elemente. (Ber. Chem. Ges. **6**. 120.)

Landolt, Entgegnung auf die Bemerkung von OUDEMANS über das *moleculäre Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1282.)

Herm. Vogel, Ueber die *Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers* für die sogen. chemisch unwirksamen Strahlen. Vf. fand, dass die Lichtempfindlichkeit von mit Bromsilber präparirten Platten bedeutend weiter nach Roth hin reiche, als bis jetzt angenommen wurde, und zwar zeigte sich, dass trocknes Bromsilber noch empfindlicher für die schwach brechbaren Strahlen ist als nasses. Seine früheren Untersuchungen über die Sensibilisatoren (C.-Bl. 1872. 795) veranlassten den Vf., die Einwirkung verschiedener Jod und Brom bindenden Körper auf Bromsilberplatten zu versuchen. Als er Bromsilbercollodium mit Corallin versetzte, so dass es kräftig roth gefärbt war, und mit diesem Collodium Bromsilbertrockenplatten darstellte, ergab sich, dass dieselben sich sehr empfindlich zeigten im Indigo, worauf die Empfindlichkeit gegen Hellblau hin abnahm, bei der Linie F schwach wurde u. dann wieder zunahm, bis sie sich im Gelb fast ebenso kräftig zeigte als im Indigo. Hierdurch ist ein Mittel gefunden, Bromsilberplatten zu fertigen, die von einer bisher für chemisch unwirksam gehaltenen Farbe, nämlich Gelb, ebenso kräftig afficirt wurden, als von dem Indigo, das bisher für die chemisch am kräftigsten wirkende Farbe galt. Weitere Versuche liessen den Vf. nun auch unter den grünen Anilinfarben einen Körper finden, der die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers bis ins Roth hinein steigerte. Die Empfindlichkeit nahm vom Indigo nach Gelb hin ab, dann wieder zu und zeigte sich im Roth zwischen D und C sehr kräftig. Hieraus glaubt Vf. mit ziemlicher Sicherheit schliessen zu dürfen, dass wir im Stande sind, Bromsilber für jede beliebige Farbe leicht empfindlich zu machen, resp. die bereits vorhandene Empfindlichkeit für gewisse Farben zu steigern; es ist nur nöthig, einen die chemische Zersetzung des Bromsilbers befördernden Stoff zuzusetzen, welcher die betreffende Farbe absorbirt, die anderen nicht. Vielleicht kommen wir noch dahin, Ultraroth zu photographiren, wie man bisher Ultraviolett photographirte. Die bisher so störende photographische Unwirksamkeit gewisser Farben dürfte dann überwunden sein. In wie weit sich solches praktisch bestätigt, lehrte folgender Versuch. Es wurde ein blaues Band auf gelbem Grunde photographisch aufgenommen. Mit einer gewöhnlichen Jodsilbercollodionplatte erhielt man danach ein weisses Band auf schwarzem Grunde. Auf einer Bromsilbercorallinplatte, wo Blau u. Gelb gleich stark wirken, war voraussichtlich Nichts zu erhalten. Vf. setzte daher vor das Object eine gelbe Glasscheibe, welche das blaue Licht absorbirte und das gelbe ungeschwächt hindurch liess, und jetzt bekam er in der That nach hinreichend langer Exposition ein dunkles Band auf hellem Grunde. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1302.)

Preobrashensky, Ueber die *Bedeutung der latenten Wärme zur Lösung chemischer Fragen.* Für die latente Dampfwärme existirt das Gesetz, dass das Verhältniss der latenten

Molecularwärme (das Product der latenten Wärme mit dem Moleculargewichte) zur absoluten Siedetemperatur für alle Körper constant ist, woraus folgt, dass die latente Dampfwärme, ähnlich wie das spec. Gew. der Dämpfe, zur Bestimmung der Moleculargrösse dienen kann. Der Vf. hält nun dafür, dass dasselbe Gesetz auch für die latente Schmelzwärme Geltung habe. Da aber gegenwärtig die Moleculargrösse der festen und flüssigen Körper unbekannt ist, so vergleicht Vf. nur chemisch ähnliche Körper mit gleicher Atomzahl, deren Moleculargrösse daher wahrscheinlich gleich ist. Bei solchen Körpern scheint dann in der That die angeführte Gesetzmässigkeit Geltung zu haben, wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich, in welcher M = Atomgewicht (in zusammengesetzten Körpern = dem mittleren Atomgewichte) L = latente Schmelzwärme, T = absolute Schmelztemperatur und $R = \frac{ML}{T}$:

	M	L	T	R
Zn	65	28,1	688	2,6
Cd	112	13,6	593	2,5
Hg	200	2,8	234	2,4
KNO_3	20	47,8	612	1,5
$NaNO_3$	17	63,0	583	1,3.

(Russ. Naturf.-Versamml. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1259.)

3. Anorganische Chemie.

Priwoznik, Bildung von *Schwefelmetallen durch Sulphurete des Ammoniums und der Alkalien*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1291.)

A. Welkow, Ueber *Beryllium-Platinchlorid*. Dieses entsteht, wenn man sehr conc. Lösungen von Berylliumchlorid und Platinchlorid mengt u. kann aus seiner Lösung durch Verdampfen über Schwefelsäure in schönen mehr oder weniger dunkelgelben Krystallen erhalten werden von der Formel $BePtCl_6 + 8H_2O$. Es ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich; nicht löslich in Aether. Wird das Salz auf 100° erhitzt, so verliert es die Hälfte seines Wassers; beim Steigen der Temperatur bis 150° geht kein Wasser mehr fort; über 150° entweicht Wasser und zugleich Salzsäure. In zwei Versuchen wurde das Salz auf 150° bis zum constanten Gewichte erhitzt und dabei 12,9 zu 12,98 p. c. Gewichtsverlust beobachtet; diese Zahlen entsprechen 4 Mol. Wasser. Bonsdorff (Pogg. Ann. **17**. 250) hat auch bei einigen Doppelverbindungen des Platinchlorides, nämlich dem Barium- u. Magnesium-Platinchlorid, gefunden, dass sie ihr Wasser erst bei höheren Temperaturen abgeben. Nach einer von **J. Rumpf** ausgeführten krystallographischen Untersuchung gehören die Krystalle dem tetragonalen Systeme an und bilden meist niedrige, symmetrisch achtseitige Säulchen mit stark vorwaltenden Basisflächen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1288.)

4. Organische Chemie.

C. Schorlemmer, Ueber die *Heptane aus Petroleum*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 216.)

H. Grimshaw, Ueber *Aethylamyl*. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **8**. 202; C.-Bl. 1873. 226.)

Elketoff, Ueber das *Isobutylbromid*. Dasselbe wird durch Erhitzen auf 230—240° in das *Bromid des Trimethylcarbinols* verwandelt und ebenso geht das *Isoamylbromid* unter denselben Bedingungen in *Bromwasserstoff-Amylen* über. Ferner hat Vf. gefunden, dass das äthyloxalsaure Kalium bei 210—215° in äthylkohlens. Kalium und Kohlenoxyd zersetzt wird. (Russ. Naturf.-Versamml. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1258.)

Ernst Brackebusch, Ueber *Glycerin-Abkömmlinge*. Die bequeme Darstellung des isomeren Tribromhydrins aus dem Allyljodid veranlasste den Vf., die Einwirkung dieses Körpers auf Silbernitrit zu studiren, zu welchem Ende er, nach Analogie der Versuche von V. Meyer, beide Substanzen unter mehrfach modificirten Umständen der Destillation unterwarf. Er erhielt dabei ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat, von denen die untere sich als *Trinitroglyceryl* charakterisirte. Natrium wirkt auf die Benzollösung dieses Körpers ein, allein es bildet sich hierbei ein bräunliches Product, dessen Reindarstellung noch nicht gelungen ist. Alkoholisches Kali aber giebt ein leicht krystallisirendes Trikaliumsalz. Durch Behandlung mit Eisen und Essigsäure entsteht *Glyceryltriamin*, dessen salzs. Salz weisse, sehr schön krystallisirende Krusten giebt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1289.)

Glinsky, Ueber die Einwirkung von *Cyankalium auf gechlorten Acetaldehyd*. Hierdurch erhielt Vf. einen Körper, den er *Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins* benannt hat. Die Analyse gab dafür die Formel $C_3H_2ClO.C_2H_3(CN)O$. Durch Einwirkung wässeriger Haloidsäuren zerfällt derselbe in Chlormilchsäure und Essigsäure. Die Constitution dieses Körpers stellt Vf. durch die Formel $CH_2Cl.CH(OH).CO.CH_2.CN$ dar, in welcher die fünf

Kohlenstoffatome unter einander verbunden sind. (Russ. Naturf.-Versamml. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1256.)

Butlerow bemerkt hierzu, dass auf Grund der Schwerflüchtigkeit des Körpers und seines leichten Zerfallens in Chlormilchsäure und Essigsäure derselbe viel eher als ein ätherartiger Körper zu betrachten sei, etwa nach der Formel $CH_2Cl.CH(CN).O.CO.CH_3$. (Russ. Naturf.-Versamml. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1257.)

Lieben und **Kottal**, Ueber die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene *Capronsäure*. (Sitzber. der Wien. Akad. **68**. 193. u. 199; C.-Bl. 1873. 598.)

Tupoleff beschreibt einige *Salze der Aethylmalonsäure*. Das Bariumsalz ist wasserfrei und krystallisirt in kleinen Nadeln; das Calciumsalz enthält ein Mol. Wasser, krystallisirt in Prismen und ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; das Natronsalz bildet einen unkrystallinischen Syrup. (Russ. Naturf.-Versamml. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1256.)

Glinsky, Ueber *Jodmilchsäure*. Diese wurde durch Erhitzen der Chlormilchsäure mit Jodkalium auf 50° dargestellt. Sie schmilzt bei 84—85° und giebt ein in Tafeln krystallisirendes Zinksalz. (Russ. Naturf.-Vers. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1257.)

Orlowsky, Ueber das *Tereben*. Bei der Darstellung des Terebens bilden sich durch Einwirkung von Schwefelsäure bedeutende Mengen Cymol. Das Terpentinöl wurde wie gebräuchlich mit Schwefelsäure behandelt, bis es keine Einwirkung auf die Polarisationsebene zeigte und die von 160—210° siedende Fraction des Destillates abgeschieden. Durch vielfaches Fractioniren derselben gelang es, daraus zwei Flüssigkeiten mit constantem Siedepunkte abzuscheiden, das bei 155—157° siedende Tereben und bei 174—176° siedendes Cymol. Das Tereben besass einen angenehmen Geruch und das spec. Gew. 0,8624 bei 15°. Durch Schwefelsäure wird es wie das Terpentinöl verändert. Mit der Chromsäuremischung oxydirt, gab es geringe Mengen Terephtalsäure (bis zu 0,5 p. c.), wahrscheinlich von beigemengtem Cymol herrührend. Die bei 174—176° siedende Flüssigkeit erwies sich allen Eigenschaften nach als Cymol. Ihre Menge ist beträchtlicher als die des Terebens und nimmt bei wiederholter Einwirkung von Schwefelsäure zu. Sie zeigte einen angenehmen Geruch nach Citronen, wirkte nicht auf die Polarisationsebene und besass das spec. Gew. 0,858 bei 16°. Durch Schwefelsäure wurde sie nur schwach gelblich gefärbt. Mit Chromsäurelösung oxydirt, wurden 35—40 p. c. Terephtalsäure erhalten. Mit verdünnter Salpetersäure entstand Paratoluylsäure vom Schmelzpunkte 176—177°. Bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure entstanden Nitroproducte. Das Bariumsalz der durch rauchende Schwefelsäure erhaltenen Sulphosäure zeigte alle Eigenschaften des Salzes aus gewöhnlichem Cymol. Die Bildung des Cymols bei der Darstellung von Tereben erklärt sich aus der oxydirenden Einwirkung der Schwefelsäure, die dabei theilweise in schweflige Säure übergeht. Da nun das Terpentinöl schon an der Luft Sauerstoff aufnimmt, unter Ausscheidung von Kohlensäure und Wasserstoff, so war es wahrscheinlich, dass schon im rohen Terpentinöle Cymol enthalten sei. In der That gelang es dem Vf., aus einem alten gelb gewordenen Terpentinöle, welches zuerst mit Kalkwasser gewaschen und dann zwei Mal mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, durch vielfaches Fractioniren eine geringe Menge Cymol abzuscheiden (aus anderthalb Liter Terpentinöl 10 Grm.). Die bei 175—179° siedende Fraction zeigte alle Eigenschaften des Cymols, was durch die Bildung von Terephtalsäure und das Bariumsalz der Sulphosäure constatirt wurde. (Russ. Naturf.-Vers. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1257.)

V. v. Richter theilt in Bezug auf die *Umwandlung des Terebens in Cymol* mit, dass dieselbe leichter und reiner vor sich gehe, als die des Terpentinöles, was sich durch die grössere Beständigkeit des Terebens erklärt. Es genügt dazu, das Dibromid des Terebens mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln und das Product über Natrium zu destilliren. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1258.)

V. v. Richter, Versuche über Darstellung des *dritten Nitrophenols*. Bekanntlich gehört das dritte noch darzustellende Nitrophenol zur Reihe des Dinitrobenzols. Durch Ueberführung des Paranitranilins in die Diazoverbindung und Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Wasser gelang es ihm nicht, das Nitrophenol zu gewinnen. Ebenso wenig durch Umwandlung des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols. Durch Erhitzen des bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzols mit Kalilösung hat er früher das Orthonitrophenol erhalten, ebenso Zincke aus dem bei 38° schmelzenden das flüchtige Nitrophenol. Das dritte Bromnitrobenzol dagegen zeigt keine Reaction mit wässeriger oder alkoholischer Kali- oder Natronlösung bei 150°; bei etwas höherer Temperatur aber sprangen regelmässig alle Röhren. Ebenso wenig reagirte das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak, selbst nicht bei 240°, während die beiden anderen nach Zincke schon bei 100° die entsprechenden Nitraniline liefern. Vergleicht man diese Reactionen der drei isomeren Benzolderivate mit ihrem Verhalten zu anderen Reagentien, wie z. B. zu Cyankalium, oder mit dem Verhalten der Jodphenole zu Chlor (vgl. Lobanoff, C.-Bl. 1873. 786), wobei gerade die Körper der anderen isomeren Reihen reagiren, so kommt man zu dem Schlusse, dass die Reactionsfähigkeit der drei isomeren Benzolreihen nicht nur von der relativen Stellung der

substituirenden Elemente und Gruppen abhängt, sondern ebenfalls durch die Natur der Reaction und der einwirkenden Reagentien bedingt wird. (Russ. Naturf.-Versamml. zu Kasan; Ber. Chem. Ges. **6**. 1258.)

J. B. Battershall, Ueber einige neue *Derivate des Naphtalins*. (Journ. prakt. Chem. [N. F. **8**. 222; C.-Bl. 1872. 485.)

Mart. Bechler, Ueber *Cymolmercaptan* und Versuche zur Aufklärung der *Constitution des Thymols*. Fittica erhielt durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Thymol ausser dem Thymocymol noch einen schwefelhaltigen Körper, den er Cymolmercaptan nennt (Ber. Chem. Ges. **6**. 941.) Des Vf's. Versuche hatten zunächst den Zweck, ein analoges Mercaptan zu gewinnen durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf das dem Thymol isomere (durch Verschmelzen der aus dem Camphercymol dargestellten Cymolsulphosäure mit Kalihydrat erhaltene) *Cymophenol*, um dann zu erfahren, ob diese beiden Cymolmercaptane identisch oder isomer seien. Er stellte zuerst aus Camphercymol und Schwefelsäure *cymolschwefels. Kali*, $C_{10}H_{13}KSO_3$, dar und wandelte dieses durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in *Cymolschwefelsäurechlorid* um nach der Gleichung

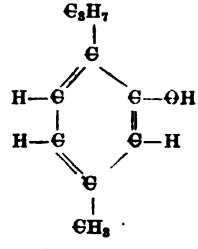
$$C_{10}H_{13}KSO_3 + PCl_5 = C_{10}H_{13}.SO_2Cl + KCl + POCl_3.$$

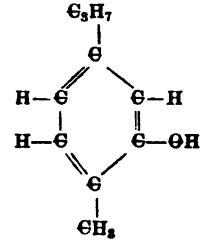
Letzteres wurde der Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe unterworfen, wodurch nach der Gleichung

$$C_{10}H_{13}.SO_2Cl + 6H = C_{10}H_{13}.SH + 2H_2O + HCl$$

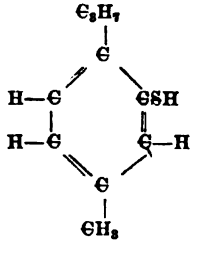
das *Cymolmercaptan*, $C_{10}H_{13}.SH$, erhalten wurde: Farblose, das Licht stark brechende, widerlich süsslich riechende Flüssigkeit, welche bei 233° siedet und das spec. Gew. 0,995 hat, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. Aether. Hiervon wurden die Quecksilberverbindung und die Bleiverbindung erhalten. Durch Vergleichung derselben mit den von Fittica erhaltenen Producten wurde eine Isomerie der beiden Mercaptane wahrscheinlich. Um dieselbe noch genauer festzustellen, oxydirte er sein Mercaptan mit Salpetersäure, wobei er eine Verbindung erhielt, deren Formel nach der Analyse am besten mit der eines Hydrates der Sulphosäure (mit 1 Mol. Krystallwasser) übereinstimmte. Auch das Bleisalz dieser Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Durch Vergleichung der Säure und ihrer Salze mit den von Fittica erhaltenen Producten ergaben sich Verschiedenheiten, welche für die Isomerie der beiden Mercaptane sprechen. — Durch Behandlung des Mercaptans mit übermangans. Kali und mit Brom wurden keine für die Analyse tauglichen Producte erhalten.

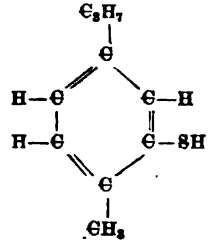
Vf. theilt nun noch weitere Versuche mit, welche zum Zweck hatten, über die Stellung der Hydroxylgruppe in den beiden isomeren Verbindungen, Thymol und Cymophenol Aufschluss zu erhalten. In der einen dieser beiden Verbindungen muss, da in beiden die Methyl- und Propylgruppe, wie nachgewiesen worden ist, die Parastellung einnehmen, die Hydroxylgruppe neben der Propylgruppe, in der anderen neben der Methylgruppe stehen, so dass folgende Formeln resultiren:



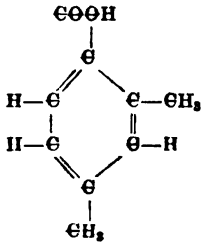


Dies zu entscheiden machte sich der Vf. zur Aufgabe und ging dazu von folgenden Erwägungen aus. Die Gruppe SH nimmt in seinem aus dem cymolsulphonsauren Kali mittels Fünffach-Chlorphosphor u. nachheriger Reduction des entstandenen Cymolschwefelsäurechlorids dargestellten Mercaptan dieselbe Stelle ein, wie die Gruppe OH in dem aus derselben Cymolsulphons. durch Verschmelzen mit Kalihydrat erhaltenen Cymolphenol. Wenn man nun in diesem Mercaptan, dem eine der folgenden Formeln angehört:

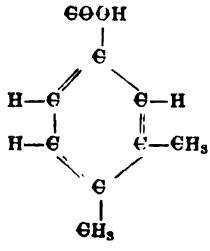




den mit dem Schwefel verbundenen Wasserstoff durch Methyl substituirt, den Schwefel auf irgend eine Weise herausnimmt, hierauf mit Salpetersäure oxydirt, wodurch zunächst nur die Gruppe C_3H_7 in die Gruppe COOH übergeführt wird und eine der folgenden Säuren entsteht:

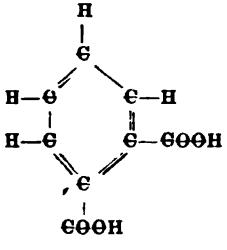


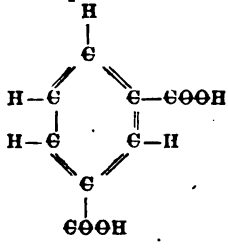
oder:



wenn man weiter aus dieser entstandenen Säure Kohlensäure (COO) herausnimmt und dann mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure den erhaltenen Kohlenwasserstoff oxydirt, so werden die beiden Methylgruppen in die Gruppe COOH übergeführt und es resultirt entweder:

Phtalsäure oder Isophtalsäure.

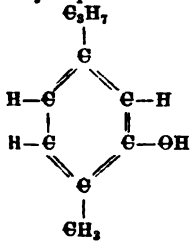


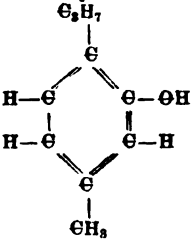


Terephtalsäure, in welcher den Carboxylgruppen die Stellung 1:4, also die Parastellung zukommt, kann nicht entstehen, da in dem ursprünglichen Mercaptan die Propylgruppe der Methylgruppe gegenüber schon die Parastellung einnimmt. Aus der Bildung von Phtalsäure würde sich dann ergeben, dass in dem Cymolmercaptan des Vfs. die Gruppe SH neben der Methylgruppe gestanden (denn SH war durch Methyl, das in COOH übergeführt wird, substituirt), dass folglich auch die Gruppe OH im Cymophenol neben der Methylgruppe steht, mithin OH im isomeren Thymol neben der Propylgruppe. Die Isophtalsäurebildung würde beweisen, dass im Cymolmercaptan SH neben der Propylgruppe gestanden, folglich im Cymophenol OH ebenfalls neben der Propylgruppe, also im isomeren Thymol OH neben der Methylgruppe.

Zunächst substituirte der Vf. in seinem Mercaptan $= C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 . SH$ den mit dem Schwefel verbundenen Wasserstoff durch Natrium, indem er das Natriummercaptid darstellte, um dann durch Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe Jodnatrion abzuscheiden und auf diese Weise Methyl an Stelle des ursprünglichen Wasserstoffs einzuführen. Der hierbei entstandene geschwefelte Aether $= C_6H_3 . C_3H_7 . CH_3 . SCH_3$ wurde hierauf mit Kupfer entschwefelt, der erhaltene Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure oxydirt, die entstandene Säure mit Kalk destillirt und der hierbei resultirende Kohlenwasserstoff, ein Dimethylbenzol $= C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, schliesslich mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure oxydirt. Vf. beschreibt die hierauf bezüglichen Versuche genau und kommt schliesslich zu einer Säure, die er mit ziemlicher Bestimmtheit für Phtalsäure ansieht, woraus auf Grund der obigen Erwägungen hervorgeht, dass im Cymophenol OH neben der Methylgruppe steht, während im isomeren Thymol OH neben der Propylgruppe liegt, so dass also beider Formeln folgende sind:

Cymophenol Thymol.





Da, wie oben erwähnt, in dem aus dem Thymocymol dargestellten Mercaptan die Gruppe SH denselben Platz einnimmt wie die Gruppe OH im Thymol, dass in dem aus dem Camphercymol erhaltenen Mercaptan SH dieselbe Stelle behauptet wie OH in dem Cymophenol, so geht daraus auch hervor, dass die Isomerie der beiden Mercaptane darauf beruht, dass in dem aus Camphercymol dargestellten Mercaptan SH neben der Methylgruppe steht, während in dem aus dem Thymocymol erhaltenen Mercaptan SH neben der Propylgruppe steht. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 167.)

L. Barth und C. Senhofer, Ueber ein *Condensationsproduct aus der Oxybenzoësäure.* (Sitzber. d. Wien. Akad. **68**. 176; C.-Bl. 1873. 598.)

C. Senhofer, Ueber *Phenoltrisulphosäure.* (Sitzb. d. Wien. Akad. **68.** 185; C.-Bl. 1873. 598.)

O. Hesse, Ueber die *Santoninsäure.* Die Verbindung des Santonins mit Natron, das sog. *Santoninnatron*, scheidet in wässeriger Lösung auf Zusatz einer Säure nach kurzer Zeit *Santonin* ab. Dasselbe präexistirt aber nicht in der Verbindung, sondern ist das Zersetzungsproduct einer besonderen Säure, welche Vf. *Santoninsäure* nennt. Die früher von Heldt dargestellten salzartigen Verbindungen des Santonins sind wahre Salze dieser Säure, welcher die Formel $C_{15}H_{20}O_4$ zukommt. Das Santonin dagegen ist das Anhydrid derselben. Die Eigenschaften dieser Säure werden ausführlich beschrieben. (Ber. chem. Ges. **6.** 1280.)

A. Commaille, Ueber das *Corallin.* (Journ. pr. Chem. [N. F.] **8.** 161; C.-Bl. 1873. 679.)

M. Prud'homme, Ueber *Rosolsäure.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 160; C.-Bl. 1873. 502.)

R. S. Dale und **C. Schorlemmor,** Ueber das *Aurin.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 145; C.-Bl. 1873. 502.)

G. Delitsch, Neue *Synthese des Guanidins.* Beim Erhitzen des Rhodanammoniums auf 220° hat Vf. neben entweichendem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff eine schön krystallisirende Verbindung erhalten, welche nach Analyse und Reactionen rhodanwasserstoffs. Guanidin ist. Der Process scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$3\,(CSN_2H_4) = C_3N_4SH_6 + 2\,NH_3 + CS_2.$$

Das aus demselben dargestellte salzs. Salz bildet mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, deren Platingehalt mit dem des salzs. Guanidinplatinchlorids ebenfalls übereinstimmt. Mit der weiteren Untersuchung dieser Reaction ist der Vf. beschäftigt. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 240.

H. Tappeiner, Vorläufige Mittheilung über die *Cholsäure.* Zu dieser Mittheilung wurde Vf. durch die vor Kurzem von F. Baumstark veröffentlichten Untersuchungen über die Cholsäure (C.-Bl. 1873, 740) veranlasst. Seine Arbeiten begannen mit der Darstellung des Aethyläthers der Cholsäure (durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Cholsäure), welche schon Hoppe-Seyler beschrieben hat. Seine Resultate stimmen mit denen des Letzteren überein. Ausser diesem Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Salzsäure noch ein anderes Product, dessen Menge mit der Dauer der Einwirkung variirt, wahrscheinlich in Folge der Reaction der Salzsäure auf den schon gebildeten Aether. — Versuche, durch Einwirkung von Chloracetyl auf den Aether den Acetyläthyläther der Cholsäure zu erhalten, haben bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultate geführt. — Ferner hat Vf. noch die Einwirkung von Chromsäuremischung auf Cholsäure studirt. Ausser *Essigsäure* fand er zwei gut krystallisirende Säuren; die eine zelgt in allen Reactionen das Verhalten einer höheren *Fettsäure;* ihr Schmelzpunkt ist 51,5-53,0° C., eine Barytbestimmung gab 20,4 p. c. Ba, während Palmitinsäure 21,2 Stearinsäure 19,5 p. c. Ba erfordern; sie ist somit wahrscheinlich eine dieser Säuren oder ein Gemenge aus beiden. Die andere Säure ist schwer löslich in Wasser, sie bleibt bis auf 250° erhitzt unverändert, schmilzt bei noch höherer Temperatur unter Zersetzungserscheinungen. (Ber. chem. Ges. **6.** 1285.)

7. Analytische Chemie.

C. Arnoldi, *Prüfung des Opiums* auf dessen Gehalt an Morphin. Zu diesem Zwecke befolgte Vf. sonst Methoden, welche seinerzeit darüber bekannt, von denen aber manche sehr umständlich waren. In jüngster Zeit verfährt er nach Hager's Methode. Nur bemerkt er, dass statt einmaliger Digestion des Opiums mit dem Kalke, er dies mit einer neuen Quantität Wasser wiederholt, um alles Auflösliche zu erschöpfen. Auch wollte es ihm nicht gelingen, durch den Zusatz von Benzin das Ansetzen der Morphinkrystalle an die Wandungen des Glases zu verhindern, was auch von keinem Belange ist, da das nachherige Auflösen in Alkohol alle Krystallchen leicht ablöst. Diese Methode giebt befriedigende Resultate. — Nicht minder praktisch ist auch eine andere Methode, welche in der russischen Militär-Pharmakopöe folgendermassen beschrieben ist. 500 Grm. trockenes Opium werden mit 3 Unzen destillirtem Wasser angerührt, nach 24 Stunden wird das Flüssige auf ein vorher gewogenes Filter gegeben, der Rest nochmals mit 3 Unzen Wasser behandelt und nach abermals 24 Stunden auf das nämliche Filter gegossen, das Ganze so lange mit Wasser nachgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit kaum mehr gefärbt erscheint, und nicht bitter schmeckt. Der Inhalt des Filters muss nach dem Austrocknen im Wasserbade von gutem Opium nicht mehr als 200 Gran betragen. Im entgegengesetzten Falle enthält es viel unauflösliche Beimischungen. Die aus 500 Gr. Opium erhaltene wässrige Flüssigkeit wird im Wasserbade bis auf 5 Unzen eingeengt, nach dem Erkalten filtrirt und mit einer geringen Quantität (etwa 6 Drachmen) Knochenkohle (welche zuvor durch Salzsäure und Wasser gereinigt) vermischt, durchschüttelt, abermals filtrirt, die Kohle ausgewaschen und der Flüssigkeit in geringem Ueberschusse Ammon zugesetzt. Dabei entsteht ein Niederschlag von unreinem Morphin, während dem wird oft umgerührt, damit das Morphin sich pulverförmig und nicht krystallinisch abscheidet, da letzteres schwieriger gereinigt werden kann. Die trübe Flüssigkeit wird an einen warmen Ort gestellt, damit das überflüssige

Ammon entweiche und der Niederschlag sich gehörig absetze. Dieser wird auf einem zuvor abgewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Aus gutem Opium erhält man 14—19 p. c. unreines Morphin, folglich von 500 Gran 70 bis 95 Gran, was 10—13½ p. c. reinem Morphin entspricht. Obschon diese Procedur mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Methode von Hager, so ist sie dennoch empfehlenswerth. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **12**. 641.)

8. Technische Chemie.

G. Langbein, Ueber die *Gewinnung des Natron- oder Chilisalpeters*. (Pol. C.-Bl. **27**. 1415; C.-Bl. 1872. 538.)

J. Percy und **Wagner**, Ueber die *Fabrication der Mennige*. (Wagner's Jahresber. 1872, 325; Pol. C.-Bl. **27**. 1475.)

P. Tunner, Ueber die *Fabrication von Steinen* (Ziegeln) aus Hohofenschlacken. (Pol. C.-Bl. **27**. 1412.)

Die Naturwissenschaften in ihrer Bedeutung für die sittliche Erziehung der Menschheit.

Vortrag, gehalten auf der 46. Versamml. deutscher Naturf. und Aerzte zu Wiesbaden

von

Virchow.

(Schluss.)

Nun, meine Herren, ist es aber gewiss sehr wichtig, sich in die Erinnerung zurückzurufen, dass ein Fortschritt in diesen Dingen nur möglich ist auf dem Wege einer besseren Verwendung der Naturwissenschaften. In dieser Verwendung der Naturwissenschaften müssen wir, glaube ich, zweierlei unterscheiden. Das eine ist die Kenntniss der Dinge selbst, die wirkliche Naturerkenntniss. Es wäre Thorheit von mir, wenn ich etwa verlangen wollte, dass sich die Staatsregierungen jetzt schon die Aufgabe stellten sollten, eine volle Naturerkenntniss in allen Schulen zu lehren. Wenn es selbst auf den Gelehrten-Schulen bis jetzt nicht einmal möglich gewesen ist, diese volle Naturerkenntniss zu lehren, so können wir uns begreiflicher Weise erst recht nicht das Problem stellen, unsere Volksschule so zu organisiren, dass sie volle Naturerkenntniss bringt. Das ist keine Möglichkeit. Es ist ja unmöglich, z. B. in der Volksschule die mathematischen Principien vollkommen klar zu entwickeln und die Methoden der Rechnung jedem Einzelnen so zuzuführen, dass er im Stande wäre, mit Zuverlässigkeit astronomische Berechnungen anzustellen. Das kann man nicht verlangen, aber allerdings wird man verlangen müssen, dass eine viel ausgiebigere Kenntniss der Natur und namentlich der menschlichen Natur sich ausbreitet. Und, meine Herren, ich darf noch jetzt wiederholen, was ich in früheren Naturforscher-Versammlungen wiederholt hervorgehoben habe, es besteht ja noch zwischen den Naturforschern selbst gerade auf diesem Gebiete eine sehr grosse Differenz, indem wir uns oft in der That gar nicht unter einander verständigen können, namentlich nicht über die Vorgänge des höheren menschlichen Lebens mit den Vertretern derjenigen Zweige der Naturwissenschaften, welche der organischen Welt ferne stehen. Die Differenz zwischen den Organikern und den Chemikern geht häufig so weit, dass gerade die Chemiker, trotz ihrer viel strengeren Methode, wenn sie an gewisse organische Vorgänge kommen, sich beinahe wie Clerikale verhalten. (Heiterkeit). Das, was wir erzielen können, das, was durch alle Schichten der Bevölkerungen, durch alle Stadien menschlicher Entwickelung, durch alle Classen der Schule hindurch erreicht werden muss, das ist, meine Herren, die Einheit der Methode. Jetzt haben wir eine Reihe von verschiedenen Methoden. Wenn es z. B. vorkommen kann, dass ein Chemiker organische Vorgänge spiritualistisch beurtheilt, so beweist das nichts anderes, als dass er die Methode, welche er als berechtigt anerkennt auf dem einen Gebiete der Naturforschung, nicht anwendet für ein anderes Gebiet der Naturforschung. Uns dagegen, den Vertretern der allerältesten Naturwissenschaft, der Medicin, jener einzigen Wissenschaft, welche seit mehr als 2000 Jahren eine regelmässige Tradition hat, welche auf dem Wege einer wirklich continuirlichen zusammenhängenden Geschichte sich ausgebildet hat, uns rechnet man nach, dass erst die moderne Naturwissenschaft der Medicin den rechten Impuls gegeben habe. Meine Herren, wir leugnen es nicht; wir erkennen an, frei, offen, gerne, dass erst die Einführung der naturwissenschaftlichen Methode in die Medicin die Tradition gebrochen hat, diese 2000 jährige Tradition, die in Aller Kopf ist, in jedes Menschen Sprache und Denkweise. Denn was unterscheidet die gegenwärtige Medicin von der Medicin im Anfange dieses Jahrhunderts? Nichts anderes als die Anwendung der naturwissenschaftlichen Methode. Wir, meine Herren, haben die Methode der Naturwissenschaften in uns aufgenommen. Die Naturwissenschaften, die

aus der Medicin hervorgegangen waren, die sich abtrennten, als sie ihre eigene Methode fanden, sind wieder verbunden worden mit uns, und wenn wir hierzusammentagen, Aerzte u. Naturforscher, so können wir ja mit einem gewissen Stolze sagen: auch wir sind Naturforscher, was factisch die Aerzte zu Anfang dieses Jahrhunderts noch nicht sagen konnten. So gross ist die Veränderung, eine Veränderung, die ja Niemand ausser den Aerzten selbst vollkommen verstehen kann, dass wir es in der That wie eine Unterbrechung unserer Geschichte empfinden, wenn wir an die Scheidung denken, welche sich in den beiden ersten Decennien unseres Jahrhunderts vollzogen hat, eine so grosse Revolution, wie die Entdeckung Amerika's in der Anschauung von der Natur der Erde herbeigeführt hat.

Aber wenn die Naturwissenschaften uns ihre Methode gegeben haben, so sollen sie nicht fortfahren, uns nebenbei gewissermaassen unser eigenes Gebiet zu verkürzen und zu sagen: mit unserer wissenschaftlichen Methode dürft Ihr Euch nicht an Probleme des Geistes, des Gewissens wagen. Ja, meine Herren, wir verlangen dies; wir verlangen sogar, dass die Naturforscher sich daran Alle betheiligen; wir verlangen, dass Jeder von seinem Standpunkte aus hieran helfe, die Moral als eine empirische Wissenschaft nach den Regeln zu entwickeln, welche die allgemeine Naturwissenschaft constituirt hat, und zwar nicht deshalb, weil das Gute und das Böse allgemeine Eigenschaften der Materie wären, oder weil es absolut Gutes und absolut Böses gäbe, sondern deshalb, weil auch in der höchsten Entwickelung der natürlichen Dinge im Menschen die Nothwendigkeit hervortritt, uns über seine Eigenschaften und Fähigkeiten klar zu werden. Was ist also der Grund, dass wir das Gute und das Böse als solches beurtheilen und wie weit erstreckt sich die Fähigkeit der Erziehung, das sittliche Beurtheilungsvermögen jedes Einzelnen in der Gesellschaft zu erschliessen?

Hier, meine Herren, muss ich vor Allem darauf hinweisen, dass das höchste Kriterium sittlicher Entwickelung, welches meiner Meinung nach überhaupt gefunden werden kann, darin beruht, dass jede einzelne Handlung, die etwas mit dem Gewissen zu thun hat, hervorgehe aus dem Streben nach Wahrheit. Der Krieg gegen das Wissen, den die Kirche so lange geführt hat u. noch gegenwärtig führt, beruht eben zum grossen Theile darauf, dass man dem Streben nach Wahrheit gewisse Grenzen zieht. Nachdem die Naturwissenschaft durch einen Jahrhunderte langen Kampf sich endlich wenigstens für sich die Freiheit errungen hat, so ist sie auch befugt, ihr Streben nach Wahrheit als das eigentliche Object der sittlichen Erziehung der Menschheit zu fixiren. Und, meine Herren, in dieser Richtung darf ich zunächst daran erinnern, dass es für den einzelnen Menschen zweierlei Arten von Wahrheit giebt, nämlich eine objective Wahrheit und eine subjective Wahrheit. Ich wähle zur Erläuterung ein modernes Problem, welches uns als das beste Beispiel dienen kann. Wenn gegenwärtig in Frankreich immer neue Mädchen auftreten, welche die heilige Mutter Gottes bald in einem blauen, bald in einem rothen Kleide sehen, so kann dieses „Sehen" möglicher Weise auf einer subjectiven Wahrheit beruhen. Man kann nicht von vornherein sagen, das sei Betrug. Selbst wenn ein Erzbischof oder ein Bischof ein geistliches Gericht anordnet und eine Untersuchung darüber anstellt, ob dieses oder jenes Mädchen wirklich die heilige Jungfrau gesehen oder ob es gelogen hat, dann muss ich hervorheben, es liegt noch eine dritte Möglichkeit dazwischen; nämlich zwischen dem wirklichen Sehen und der Lüge liegt noch der berechtigte Glaube des Gesehenhabens, und dieser kann wiederum beruhen auf einer wirklichen innerlichen Erscheinung, nämlich auf einer Vision. Die Aerzte leugnen nicht die Visionen, im Gegentheile, sie wissen ganz genau, dass es Visionen giebt; der Unterschied zwischen der medicinischen Vision und der kirchlichen Vision beruht eben nur darin, dass wir nachweisen können, dass die Vision ein blos innerliches Phänomen ist, welches sich im Menschen selbst vollzieht, während die Kirche annimmt, dass die Vision äusserlich sei, dass also die Erscheinung in der That stattgefunden habe, nicht blos im Menschen, aber dass es keine natürliche Erscheinung sei. Es ist eine Thatsache, die ja bei so vielen Geisteskranken sich wiederholt, dass in der That etwas gesehen wird, dass der Mensch etwas vor sich, also scheinbar ausser sich sieht, was nicht vorhanden ist. Mancher Naturforscher, der vielleicht auf die erste Anzeige dies als eine unberechtigte Behauptung annimmt, wird, wenn er sich selbst genau beobachtet, zuweilen in die Lage kommen, sich als einen Visionär zu erkennen. Es gab eine Zeit, wo man glaubte, diese Art von subjectiven Phänomenen sei nur eine Eigenschaft ganz hervorragender Geister. Göthe hatte diese Eigenschaft in hohem Maasse; Joh. Müller war sehr stolz darauf, dass er mit Göthe diese Eigenschaft theilte. Aber ich bin überzeugt, wenn Jedermann sich genau beobachtet, namentlich in jenem Uebergangszustande vom vollen, klaren, bewussten Denken zu dem mehr traumhaften Denken während der Dämmerstunde, so wird Mancher derartige Beobachtungen an sich machen können, ohne dass er deshalb als Geisteskranker betrachtet werden müsste. In der That gehört nur eine gewisse Lebhaftigkeit der Vorstellung dazu, allerdings eine nicht gewöhnliche Lebhaftigkeit, um wirkliche Gestalten, Pflanzen, Berge, Menschen scheinbar äusserlich vor sich zu sehen, farbige, leuchtende, dunkle und allerlei Gegenstände, die in Wirklichkeit nicht da sind, und wenn in der Geschichte der wirklichen Visionen gerade die farbigen und glänzenden Objecte eine gewisse Rolle spielen, so muss man anerkennen, dass nicht gerade die dunkle Vision die gewöhnliche Form der natürlichen subjectiven Vision ist, sondern dass auch da das Farbige u. Glänzende, der „Strahlenkranz", wenn Sie wollen, dominirt.

Wir treffen genau das nämliche Phänomen auf dem Gebiete der Gehörsempfindung. Die Gehörshallucination giebt uns auch alle möglichen Grade der hörbaren Empfindungen, von dem blossen Geräusche und dem blossen einfachen Tone, wie ihn ja viele Leute gelegentlich einmal wahrnehmen,

bis zu den scheinbar articulirten Tönen und bis zum Hören wirklicher Worte, wo der Hallucinant versichert, dass er ganz bestimmt die und die Phrasen gehört habe. Die Gehörshallucination unterscheidet sich dadurch von der Gesichtshallucination, dass, so viel mir wenigstens bekannt ist, die höheren Grade derselben, in Bezug auf welche es sich um das Hören wirklicher Worte oder ganzer Sätze handelt, allerdings einem ganz bedenklichen Zustande der geistigen Existenz angehören und in der Regel als wirklicher Anfang der Geisteskrankheit erscheinen. Während meiner Meinung nach die Gesichtshallucination selbst in höheren Graden kein geradezu bedenkliches Symptom darstellt, so glaube ich, dass die Gehörshallucination in ihrer strengeren Form allerdings ein sehr bedenkliches Phänomen gestörter geistiger Zustände darstellt. Nichtsdestoweniger werden viele von Ihnen die geringeren Grade, wo man z. B. mitten in der Nacht, während nichts Besonderes vorgeht, das Anschlagen einer Uhr zu hören glaubt oder irgend welche andere bestimmte, getrennte und selbst eine ganz bestimmte Modulation annehmende Töne wahrzunehmen vermeint, als dem gewöhnlichen geistigen Leben angehörig kennen. Und so können wir dieses Gebiet durch alle Sinne hindurch verfolgen. Man kennt Geschmackshallucinationen, Gefühlshallucinationen; es giebt eine ganze Menge derartiger Erscheinungen, wo Einzelne die subjective Wahrheit ihrer Wahrnehmungen nicht blos glauben, sondern auch behaupten können. Man fasst das oft auch unter Aerzten insofern fälschlich auf, als man sich anstellt, als wäre der Einzelne im Unrechte, wenn er behauptet, er hätte das und das gehört oder gesehen. In der That, er hat es gehört oder gesehen; die subjective Wahrheit ist ganz unleugbar. Es fragt sich nur, ob der Einzelne im Stande ist, diese subjective Wahrheit von der objectiven Wahrheit zu trennen, ob er nicht einen Schritt weiter macht und sagt: ich habe es ausser mir gesehen, ergo ist es auch ausser mir vor sich gegangen.

Das ist dann der salto mortale, den wir in der Geschichte bezeichnet haben: die Illusion beginnt und damit das ganze Heer der Verwirrungen. Die Sinnestäuschung beruht in der falschen Verwerthung des sinnlichen Eindruckes, der offenbar da war, aber der nicht von Aussen erregt war. Ein sinnlicher Eindruck hat nur dann objective Wahrheit, wenn er von Aussen erregt ist, wenn er einer bestimmten, von Aussen gekommenen Einwirkung entspricht. Und weil wir daran gewöhnt sind, alle diejenigen sinnlichen Wahrnehmungen, die wir machen, von Aussen her erregt zu sehen, weil sie uns alle von Aussen zukommen, so sind wir geneigt, wenn ungewöhnlicher Weise die Vision eintritt, auch die Vision als etwas von Aussen Gekommenes anzusehen. Sehe ich einen Menschen in dem Dämmerzustande des Geistes, so kann ich allerdings nachher mir vorstellen, er wäre wirklich dagewesen, er wäre mir erschienen als eine äusserliche objective Realität. Etwas, das keine äusserliche Wirklichkeit hatte, das gar nicht da war, nur in mir, nur subjectiv war, das nehme ich als objectiv; ich täusche mich über meine Wahrnehmungen, ich mache einen falschen Schluss. Nun beginnen die Illusionen, die um so grösser werden, je mehr Menschen Antheil nehmen an dem guten Glauben, dass die Vision eine objective Wahrheit hatte. Für die sittliche Erziehung der Menschheit würde es in der That ein grosser Vortheil sein, wenn eine recht grosse Zahl von Menschen dahin gebracht werden könnte, diese an sich ganz einfache Erfahrung kennen zu lernen und gelegentlich zu verwerthen; also nicht die Frage so zu stellen, wie der geistliche Gerichtshof in Frankreich sie aufwarf: Ist Betrug da oder objective Realität? sondern die Zwischenfrage zu thun: ist subjective Realität da? Damit würden wir über eine grosse Masse von Schwierigkeiten hinwegkommen, die nicht blos deshalb Bedeutung haben, weil gewisse kindische Consequenzen daraus gezogen werden, gewisse alberne Vorstellungen sich ausbilden, sondern die zum Gegenstande grösster politischer Fragen werden, die Gesellschaft Europas auf's Tiefste erschüttern, möglicher Weise die schwersten aller Kriege nach sich ziehen können.

Meine Herren! Es ist sonderbar genug, dass man sich sagen muss, dass das Schauspiel, welches sich im Augenblick in Frankreich vollzieht, gleichwie die Reise des Königs von Italien nach Berlin, gewissermassen darauf hinausgehen, zu entscheiden, ob eine Vision eine reale Bedeutung hat (Heiterkeit). Es wird begreiflicher Weise nicht möglich sein, jedem Menschen klar zu machen, wie es möglich ist, dass sich im Menschen eine solche Erscheinung vollzieht, wie Jemand etwas vor Augen sehen kann, ohne dass es da ist; dazu gehört sehr vielerlei, — sehr genaue Kenntniss aller Organe, welche der Mensch besitzt, aller der vielen Hülfsmittel, mit welchen die Natur ihn ausgestattet hat, und selbst dann, das muss ich offen gestehen, ist man kaum in der Lage, eine ganz genügende Erklärung dieses Phänomens zu geben. Wir sind nicht genau im Stande, zu sagen, welcher Theil in erster Linie hier in Thätigkeit tritt und in welcher Weise sich die Sache vollzieht. Aber wenn Jemand Zweifel hat an der Sache und die ernste Absicht, sich selbst ein Urtheil zu bilden, so giebt es zahllose Gelegenheiten, sich von der Richtigkeit dessen zu überzeugen, was ich ausgeführt habe.

Die falsche Deutung, die falsche Interpretation, welche eben zur Täuschung führt, hat auch nach vielen anderen Richtungen hin die sittlichen Grundlagen gefälscht, auf denen sich die Anschauungen der Menschen hätten aufbauen sollen. Es ist an sich verständlich, dass man sich sehr leicht täuschen kann über den Ort einer Bewegung. Wenn wir im Eisenbahnwagen sitzen und schnell an den Gegenständen vorüber fahren, so kann es uns gelegentlich vorkommen, als bewegten sich die Dinge ausserhalb, als flögen die Bäume, Häuser, Menschen, die ausserhalb in der Landschaft sich befinden und als sässen wir selber still; die Illusion, welche entsteht, wenn zwei Eisenbahnzüge auf dem Bahnhof sich befinden, von denen der eine sich bewegt und der andere stille steht, erlebt jeder von Ihnen, sobald er sich auf Reisen begiebt. Immer aber giebt es gewisse Kriterien, um sich klar zu machen, ob wir fahren oder Andere. Diese Art von Täuschung, so lange sie auf das Verhältniss

der Erde zur Sonne angewendet wurde, richtete die äusserste Verwirrung in der sittlichen Vorstellung der Menschen an. Man hat sich vorgestellt, die Erde stünde still und die Sonne bewege sich. Die natürliche Consequenz dieser Täuschung war die Meinung, dass man die Sonne als blossen Erleuchtungs-Apparat für die Erde betrachtete, dazu gemacht, um dem Menschen zu dienen. Die Erde erschien so als der Mittelpunkt der Welt und der Mensch als das höchste Product der irdischen Entwickelung, als das Höchste, was die Welt hat hervorbringen können. Dass mit dieser Vorstellung ein grosser Theil der tiefgehenden Religionslehren, namentlich derjenigen, die in das Gebiet der religiösen Mystik fallen, zusammenhängt, ist leicht ersichlich, wenn man sich mit dem Grund dieser Lehren beschäftigt, und die Rückwirkungen, welche eine solche Vorstellung auf den Menschen ausüben muss, liegen zu Tage. Wenn die Erde der Mittelpunkt des Weltalls ist, wenn der Mensch das höchste Product der irdischen Entwickelung ist, so ist er das eigentliche Object, der Zweck der Schöpfung; er betrachtet sich begreiflicher Weise von einem ganz anderen Standpunkte, als wenn er sich betrachtet als das Product einer Entwickelungsreihe, welche auf einem Nebenkörper der Sonne, eines mit anderen Systemen in weiterem Zusammenhange stehenden Weltkörpers sich vollzieht. Die Idee von dem Zwecke dieser Welt, von der Weltordnung; wird begreiflicher Weise eine wesentlich verschiedene, je nachdem man sich als ein mehr untergeordnetes Product der Entwickelung ansieht, oder sich als den eigentlichen Gegenstand der Schöpfung betrachtet. Wir können uns noch heutzutage eine Vorstellung machen, zu welcher Consequenz dies führt, wenn wir uns erinnern, wie die gesammten öffentlichen Einrichtungen einer kleinen Genossenschaft, eines beschränkten Volkes dadurch bestimmt werden. Die alten Völker hatten fast alle die Vorstellung von ihrer Superiorität, und je mehr das eine oder andere zur Geltung kam, um so mehr entwickelte es diesen Gedanken zu einem geradezu abschliessenden. Wenn die Griechen die anderen Leute als Barbaren betrachteten, so haben sie damit nichts Anderes gethan, als seiner Zeit die Juden, welche sich als das auserwählte Volk Gottes ansahen. Jedes dieser Völker, wenn es auch als Träger hoher Cultur-Interessen erscheint, verhält sich doch so exclusiv gegen die Fremden, dass damit eben eine ganze Reihe von Consequenzen in Beziehung auf Behandlung dieser Fremden gegeben ist. Wir wissen, wie lange es gedauert hat, ehe das edle griechische Volk das Recht des Gastfreundes, die Hospitalität anerkennen lernte, welch' grosse und lange Entwickelungsreihe dazu gehörte, um gegenüber den Barbaren das Recht der Gastfreundschaft als ein zulässiges erscheinen zu lassen. Aber, meine Herren, die modernen Völker, wenngleich sie zuweilen recht gastfreundlich sind, haben doch diese Vorstellung von ihrer besonderen Begabung und Bevorzugung fast alle nicht recht überwunden; immer bricht von Zeit zu Zeit wieder einmal mit gewisser Gewalt diese Idee hervor. Der Engländer ist gewisss gastfrei und ich kann es aus jüngster Erfahrung bezeugen, bis zu welch' hohem Grade seine Gastfreundschaft gehen kann; nichtsdestoweniger muss ich sagen, ich habe aus langer Beobachtung eine schreckliche Vorstellung von dem Bilde bekommen, welches sich ein Engländer von einem Foreigner entwirft. Der Fremde ist doch immer, sowie nur ein nationales Element in Frage kommt, selbst bei rein wissenschaftlichen Dingen, ein Fremder, den man nicht immer anerkennen darf. Es ist nicht ganz anständig, es gilt nicht als loyal, es entspricht nicht der englischen Sitte, dass man das gleiche Recht der Fremden und des Nationalen anerkennt. Wenn es sich um die Frage der Priorität einer wissenschaftlichen Entdeckung handelt, so gehört ein hohes Maass von Anstrengung, eine wirkliche moralische Anstrengung und Kraftäusserung dazu, bis sich selbst die englischen Gelehrten über das Vorurtheil der englischen Superiorität hinwegbringen. Das erscheint Ihnen vielleicht etwas hart. Ich habe die Engländer gewählt und nicht die Franzosen, weil wir uns mit jenen im besten Einvernehmen befinden und weil wir uns doch klar machen müssen, bis zu welchem Grade solches Vorurtheil und solche Täuschung über bestehende Verhältnisse, über die objective Wahrheit geht. Da kann ich eben nur constatiren, dass der Begriff der Nationalität immer noch so sehr nachwirkt, um die Vorstellung einer ursprünglichen Superiorität einer gewissen Rasse oder Nation zu sichern. Das beste Beispiel, was wir dafür besitzen, war wohl eine Discussion, welche mehrere Sitzungen der Anthropologischen Gesellschaft in London unmittelbar nach dem Kriege von 1870/71 umfasste. Einem Jeden, der sich über die Tragweite solcher Gedanken Klarheit verschaffen will, empfehle ich diese Discussion, an welcher eine grosse Zahl hervorragender Männer aller gesellschaftlichen Kreise Theil nahmen. Es handelte sich um die Frage, wer, nachdem eben durch den Krieg die Franzosen gänzlich niedergeworfen seien, nachdem, wie man ziemlich allgemein anerkannte, eine gewisse Inferiorität der romanischen Völker dargethan sei, das leitende Volk Europas werden könne, ob es etwa die Deutschen sein könnten? Da gab es ein paar Männer in dieser Debatte, welche mit einer gewissen Zaghaftigkeit anerkannten, dass die Deutschen manchen Anspruch hätten, wenigstens weit voranzukommen, aber die grosse Majorität, die sich an dieser Discussion betheiligte, war der Meinung, dass nunmehr unbestrittenermaassen die britische Nation an die Spitze der Civilisation komme, marcherait à la tête de la civilisation (Heiterkeit). Zahlreiche Argumente in allen Formen wurden von den Rednern vorgebracht.

Aber, meine Herren, dieser Glaube vom Auserwähltsein, von der ursprünglichen Superiorität einer Rasse führt mit Nothwendigkeit zu dem Schlusse, dass die anderen Rassen, welche sich in einer gewissen Inferiorität befinden, unterdrückt werden müssen, ja dass sie, wenn man sie auch noch so sehr schont, schliesslich doch ganz von selbst vernichtet werden. Es ist das eine Sache, welche in Nordamerika seit Jahren practisch behandelt wird, und welche nach Umständen, je nachdem eine Regierung da ist, die glaubt, dass die Indianer nicht entwickelungsfähig seien, mit Hülfe von Pulver

und Blei zum Nachtheil der Indianer entschieden wird. Auch in dieser Beziehung muss ich sagen, meine Herren, dass gerade die objective Forschung noch keineswegs klargestellt hat, dass eine solche ursprüngliche Inferiorität bestehe, die weiter keine Entwickelung zulasse; im Gegentheil, wir kommen überall zu der Vorstellung einer fortschreitenden Entwickelung. Wenn dieselbe gleichwohl in den Völkern vielfach unterbrochen ist, so kann man sich damit nicht trösten, dass das einzelne Individuum im Stande wäre, sich nach allen Seiten beliebig weiter zu entwickeln, denn das ist erfahrungsmässig nicht der Fall. Nur im Laufe von Generationen findet ein solcher Fortschritt Statt und zwar ein Fortschritt, der mit merkbaren Veränderungen in der Erscheinung, in der Gestaltung der einzelnen Theile verbunden ist. Herr Professor SCHMIDT hat vorher die moderne Descendenz-Theorie und ihre verschiedenseitige Anwendung bis zum Urmenschen gezeigt. Ich von meinem Standpunkt aus, der immer ein reservirter gewesen ist, muss heute noch sagen, dass uns die directen Thatsachen noch zu sehr gebrechen, um den Schritt von der Descendenz-Theorie, wenn ich so sagen soll, zu dem Descendenz-Factum zu thun. Ich muss aber anerkennen und möchte das besonders betonen, dass trotzdem, dass wir als exacte Naturforscher jedesmal, wenn wir eine genaue Forschung vornehmen, mit der möglichsten Schärfe die einzelne Erscheinung zu sondern haben und nicht zu frühzeitig den Weg der constructiven Zusammenfügung betreten dürfen, wir doch absolut kein Merkmal haben, welches etwa die Unmöglichkeit der Descendenz-Theorie oder ihre Irrationalität darthäte. Selbst wenn das Einzelne der neuen Theorie, wie das immer von Neuem geschieht, erschüttert wird, wenn Jeder von uns, ich bekenne mich selbt dazu, immer wieder eine Art von Bestreben hat, durch analytische Forschung die Bedeutung dieses oder jenes Factums der Descendenzlehre zu schmälern, so werden wir doch Alle zugestehen müssen, dass die Erscheinungen der organischen Natur nahezu sinnlos sein würden, wenn in ihr keine Fortentwickelung bestünde. Was hat es für Sinn, wenn wir objectiv forschen, wie JOH. MÜLLER noch that, und sagen, die Natur habe sich die Aufgabe gestellt, in der Reihe der Formen jede überhaupt mögliche Form zu verwirklichen? Und wenn man sich weiterhin bemüht, auf dem Wege nicht blos der Erforschung der vorhandenen Schöpfung, sondern auch der Durchforschung der geologischen Perioden nachzuweisen, dass hier kein Glied fehlt? Das ist in der That nichts Anderes, als das Zugeständniss: hier muss irgend eine Nothwendigkeit vorhanden sein. Sonst wäre es in der That eine blosse Spielerei gewesen; der Schöpfer hätte zu seinem Vergnügen alle Formen realisirt, die realisirbar sind, er hätte sich die Aufgabe gestellt, zu verschiedenen Zeiten Alles herzustellen, was nöthig ist, um das System vollkommen zu machen. Meine Herren, das kann in der That nicht als allgemeiner Plan der Entwickelung oder der Welt betrachtet werden, das befriedigt Niemanden; das ist eben nichts Anderes, als ein erster Schritt, um überhaupt die Aufmerksamkeit auf die Vollständigkeit der Formenreihen zu richten. Finden wir nun aber, wie die Reihen der Formen in der That vollständig worden, wie wir jedes Zwischenglied allmälig auffinden und die einzelnen Formen enger aneinander schliessen können, wie sie endlich so nahe aneinander kommen, dass wir Mühe haben, sie zu trennen, so ergiebt sich mit einer gewissen Nothwendigkeit für die philosophische Betrachtung die Descendenz-Theorie — wie gesagt, für die philosophische Betrachtung, während wir mit unseren factischen Beobachtungen noch weit dahinter sind. In der moralischen Welt, meine Herren, ist uns leider durch das Cölibat ein grosses Mittel abgeschnitten, um zu sehen, in wie weit sich auch hier die Descendenz-Theorie etwa factisch bestätigen liesse (Heiterkeit). Gäbe es unter den höchsten Inhabern der kirchlichen Moral nur eine solche Reihenfolge, wie unter den Asklepiaden, deren erblichen Besitz uns HIPPOKRATES überliefert hat, so würden wir vielleicht etwas weiter sein. Trotzdem muss ich betonen, dass die Entwickelung, welche wir in der Welt sehen, trotz der vielen Hindernisse, welche die complicirten Verhältnisse der modernen Cultur mit sich bringen, uns das immer zunehmende Erstarken jener innerlichen Sittlichkeit darstellt, von der ich vorher sprach.

Wenn wir uns diese innere Sittlichkeit und den Trieb zu derselben einmal an einem ganz gewöhnlichen physiologischen Phänomen vergegenwärtigen wollen, so eignet sich dazu besonders das sogen. Gemeingefühl. Sie werden mir zugeben, dass wir allen Grund haben, es nicht als ein bei der Geburt Vollendetes zu betrachten. Es bildet sich allmälig aus, wie das Gewissen. Die vollkommenere Gewissenhaftigkeit eines Menschen, der Nachweis, dass er ein wirklich gut fundirtes Gewissen besitzt, wird dargethan durch seine Herrschaft über seine Leidenschaften, durch die Selbstbeherrschung und Selbstbestimmung, mit der er sich in den verschiedenen Lagen des Lebens verhält. Diese Selbstbeherrschung und Selbstbestimmung kann aber unmöglich in jedem Augenblicke mit vollem Bewusstsein verbunden sein; ja, wenn dies jedes Mal geschähe, wenn man nachweisen könnte, der Mensch habe erst alle logischen Operationen vollzogen und sei erst darnach zu dem Resultate gekommen, etwas Bestimmtes zu thun, so würde eine Menge von Erscheinungen ganz unerklärlich sein, bei denen mit einer solchen Schnelligkeit die Entschliessung eintritt, dass von Ueberlegung dabei nicht die Rede sein kann. Gerade in den Fällen, wo der Mensch sich momentan entscheidet ohne Ueberlegung, wo nur der innere Richter spricht, gerade da zeigt sich die Schwierigkeit unseres Problems und ich behaupte, gerade diese Fälle beweisen, dass es sich nicht um Wirkungen eines angeborenen Vermögens handelt; denn gerade dieses schnelle Handeln in Fällen des Conflictes tritt niemals ein, ohne dass nicht Uebung oder Erziehung stattgefunden hätte. Nirgends ist das der unmittelbare Ausdruck eines congenitalen Verhältnisses; es ist das ebenso wenig, als die

Leidenschaft selbst etwas Angeborenes ist. Kein Mensch wird mit Leidenschaften geboren, sondern die Leidenschaften entwickeln sich und mit den Leidenschaften entwickelt sich auch das Gewissen und soll sich auch damit entwickeln. Was der Mensch mitbringt, das ist verhältnissmässig sehr wenig; er bringt in der That nichts weiter mit, als erstens die Fähigkeit, sinnliche Eindrücke in sich aufzunehmen, und zweitens die allerdings sehr grosse Fähigkeit, die Bedeutung dieser sinnlichen Eindrücke in ein Verhältniss zu einander zu bringen, sie zu einander in Beziehung zu setzen. Letztere Fähigkeit stellt in ihrer höheren Ausbildung das sogen. Gemeingefühl dar. Ein Abschätzen der sinnlichen Eindrücke unter einander, ein Vermögen, sie unter einander in gewisse Beziehungen zu setzen, ist allerdings angeboren; die Organisation, auf welcher diese Fähigkeit beruht, ist bei dem neugeborenen Kinde vorhanden, aber sie ist nur sehr wenig entwickelt. Ein junges Huhn, wenn es aus seinem Ei herausschlüpft, bringt viel mehr mit sich, das stellt sich gleich auf die Beine und ohne, dass es irgend ein Vorbild, irgend eine Anleitung bekommen hat, fängt es an, gewisse Operationen vorzunehmen, welche im Hühnergeschlechte conventionell sind. (Heiterkeit). So theilte mir neulich noch der Inspector unseres academischen Museums, bei dem ich Bruthühner im Zimmer herumlaufen sah, mit grossem Vergnügen mit, diese Hühner seien unter seinen Augen aus den Eiern herausgekommen, und ohne je ein anderes Huhn gesehen zu haben, hätten sie sofort angefangen zu scharren und Futter zu suchen. Diesen Instinct, den das Thier mitbringt, bringt bekanntlich das menschliche Kind nicht mit. Das, was es mit sich bringt, ist, wie ich sagte, verhältnissmässig sehr wenig. Ich will zugeben, es giebt gewisse Naturtriebe, die es auch mitbringt, aber das selbstständige Handeln, das planmässige bewusste Handeln ist nicht da. Nun beginnt die Entwickelung, indem die äusserlichen Einwirkungen von allen Seiten auf das Kind eindringen: von Monat zu Monat treten mehr Erfahrungen hinzu, welche sich zu einem immer vollkommneren Bewusstsein im Gemeingefühle gestalten; die Triebe entwickeln sich und es dauert nicht viele Jahre, so werden aus den Trieben Leidenschaften; aber immer finden diese Triebe und Leidenschaften eine natürliche Erklärung in den ursprünglich gegebenen Verhältnissen, und so sehr man auch im Einzelnen die besonderen Leidenschaften ableiten mag von den äusseren Einwirkungen, so können wir sie doch immer auf gewisse Grundeinrichtungen zurückführen, die schon in der ersten Einrichtung vorhanden waren. Dies alles fällt in das Gebiet, wie man gewöhnlich sagt, der sensuellen Entwickelung und Niemand hat ja auch in dieser Beziehung etwas dagegen; man wünscht nur nicht, dass der Sensualismus sich zu weit ausdehne.

Und doch, meine Herren, ist es unzweifelhaft, dass das Gewissen sich nur so verhält zu den einzelnen moralischen Trieben, wie sich das Gemeingefühl verhält zu den einzelnen sensuellen Trieben. Es ist die Zusammenfassung, welche, wie das Gemeingefühl für die sensuellen Eindrücke, den Menschen befähigt, die einzelnen Eindrücke der sittlichen Erfahrung mit dem Gefühle des Wohlseins oder des Unwohlseins, des Behagens oder des Unbehagens zu empfinden und welche ihn durch dieses Gefühl auch zugleich veranlasst, nach einer bestimmten Richtung hin seine Handlungen auszuüben. So lange sich der moralische Instinct einfach in diesen Richtungen bewegt, in Richtungen des Angenehmen oder Unangenehmen, in Richtungen des Behaglichen oder Unbehaglichen, so lange wird sich auch die moralische Handlung mit einer gewissen Leichtigkeit vollziehen, und auch der einfachste Mensch wird moralisch handeln. Die Schwierigkeiten treten hervor, wenn etwas geschieht, was wir in gleicher Weise sich als einen Conflict im körperlichen Leben vollziehen sehen: wenn nämlich sich kreuzende Einwirkungen, sich widerstreitende Einwirkungen auf den Menschen stattfinden und es sich nun darum handelt, zu entscheiden, welche der in Ausführung begriffenen Handlungen vollzogen werden soll — wenn also unter Umständen gegen den Trieb gehandelt werden soll, wenn die Handlung möglicher Weise einen negativen Effect haben muss, wenn es nöthig wird, eine angeregte Handlung nicht zu Stande kommen zu lassen, also, wie man sagt, sich zu beherrschen. Auf diesem Gebiete liegt das schwierigste Problem der Moralphilosophie. Es fragt sich eben: kann man dahin kommen, auch diese Vorgänge so vorzubereiten, dass sie sich mit jener Sicherheit vollziehen, welche nothwendig ist, der inneren Moral Geltung zu verschaffen? Ich meine, ja.

Zunächst handelt es sich meiner Meinung nach darum, in der Erziehung, namentlich der bevorzugten Classen, die Einseitigkeit zu vermeiden, die man bis jetzt vielfach deshalb erzielt hat, weil man zu wenig die practische Uebung mit der blos theoretischen oder blos individuellen Ausbildung verbunden hat. Wir müssen mehr Exercitium, mehr Praxis haben; dadurch allein lässt sich dasjenige erzielen, was die Menschheit braucht; die moralischen Instincte zu dem moralischen Handeln fortzubilden, kann man nicht anders, als auf dem Wege der practischen Uebung Vergegenwärtigen wir uns nur das Wesen der Erziehung überhaupt. Ich behaupte, die Erziehung überhaupt hat zwei Endziele. Das eine ist das, dass sie den Menschen mehr und mehr befähigt, in der ascendirenden Weise der Culturstufen sich immer klarer und bewusster zu werden über alle Einzelnheiten der Vorgänge, welche um ihn vorgehen und welche ihn selbst betreffen. Das ist die eine Seite der Cultur, eine überaus wichtige, eine überaus schwierige, an der wir alle seit langer Zeit arbeiten. Aber, meine Herren, diese Seite wird zum Vollbesitze Weniger; es sind Wenige, welche dies Alles erreichen, und auch diejenigen, welche diese volle Cultur erreichen, erreichen damit keineswegs jene Sicherheit im moralischen Handeln, welche ich vorher bezeichnete. So erklärt sich jener sonderbare Zwiespalt zwischen Theorie und Praxis, dass der tüchtigste Naturforscher möglicher Weise der grösste Schuft sein kann. Von dem grossen Lord Baco hat man ungefähr dasselbe ge-

sagt und ich werfe daher keinen Stein auf solche Mitglieder herrschender Kirchen, welche etwa in einem ähnlichen Widerstreite zwischen Lehre und Praxis stehen, wie man zuweilen aus gerichtlichen Verhandlungen zu erfahren Gelegenheit hat. Ich muss anerkennen, so etwas kann auch einem Naturforscher begegnen, weil eben die Naturforschung an sich noch keinesweges die Entwickelung der moralischen Fähigkeit zum eigentlichen moralischen Handeln mit sich bringt; ja, es kann vorkommen, dass eine gewisse Abulie, wie die Psychiater sagen, gerade die am höchsten gebildeten Elemente befällt. Da nun die blosse Legalität, die blos äusserliche Sittlichkeit ebenfalls nicht ausreicht, so verlange ich — und komme damit zum zweiten wesentlichsten Probleme aller Erziehung — dass man, nachdem die unbewussten Vorgänge bewusst gemacht wurden, in Jedem eine solche Gewöhnung erziehen muss, dass auch das, was eigentlich bewusst geschehen sollte, sich unbewusst vollzieht, dass man also nicht in jedem einzelnen Falle eine lange Reihe logischer Betrachtungen anzustellen hat, sondern dass sich sofort aus der practischen Gewöhnung die Entscheidung ergiebt. Wenn also auf der einen Seite — um die Sache schroff gegeneinander zu stellen — das Bewusstwerden instinctiver Handlungen gefordert wird, so handelt es sich auf der anderen Seite gewissermassen um das instinctartige Geschehenlassen ursprünglich bewusster Arten der Handlung. Wir müssen dahin kommen, dass die Gewohnheit des guten Handelns, die Gewohnheit des moralischen Handelns sich einfach ergiebt aus der Uebung. Ohne Uebung, meine Herren, ist dies nie zu erzielen; die blos moralische Lehre ergiebt das niemals, die moralische Praxis ist das Einzige, was dies befördern kann. Da wir Naturforscher aber nicht allein diese moralische Praxis machen können, so ist die Nothwendigkeit gegeben, dass man von allen Seiten anerkennt, dass die Erfahrungen, welche sich aus dem Studium der menschlichen Natur ergeben, zu Grunde zu legen sind sowohl der moralischen Theorie als der moralischen Praxis.

Wenn es sodann nöthig ist, wie man so vielfach fordert, für die Moral-Theorie eine allgemeine Unterlage zu haben, einen Grundgedanken, von dem aus sich alle weiteren Betrachtungen über den Menschen ergeben, so kann dies nur der Grundgedanke der fortschreitenden Entwickelung sein. Der Gedanke, dass der Existenz und der Weiterbildung der Menschheit ein allgemeines Entwickelungsgesetz zu Grunde liege, ist doch ungleich mehr befriedigend, als irgend eine theologische Construction, die wir bisher kennen. Ich behaupte, dass die Mehrzahl aller Kirchen sich gerade die höchsten Probleme des Menschengeistes: warum ist die Welt da? wozu ist der Mensch geschaffen? was ist der Zweck der Menschen? in ihrer mystischen Erklärung zu leicht machen; sie gehen zu schnell über diese Fragen hinweg und beschäftigen sich viel mehr mit der banalen und traditionellen Ueberlieferung der einmal gegebenen Gebote und Vorschriften. Wenn die Kirchen im Allgemeinen die Aufgabe der Menschheit dahin definiren, dass es sich um eine Rückkehr zu Gott handele und dass diese Rückkehr dahin führen solle, den Menschen die Möglichkeit zu gewähren, zur höchsten Erkenntniss zu kommen und damit das grösste Glück, die höchste Wahrheit in sich aufzunehmen, des reinsten Wissens und Anschauens theilhaftig zu werden, so kann ich nicht anders sagen, als: unsere Vorstellung geht auf etwas ganz Aehnliches hinaus. Auch wir haben den Glauben, dass es der Menschheit beschieden ist, immer näher zum Lichte, immer näher zur Wahrheit zu dringen; darum fordern wir von jedem Naturforscher, nach Kräften hieran mitzuwirken. Wir haben den Glauben, dass die Menschheit berufen ist, diese Entwickelung durchzumachen, und wenn wir nicht sagen können, was das für einen Zweck hat, — ja, meine Herren, ich frage Sie, kann irgend ein Kirchlicher sagen, was das Leben der Menschheit für einen Zweck hat? Für uns ist die Anschauung der Wahrheit das höchste Glück; ich darf wohl an jeden hier anwesenden Naturforscher appelliren, ob er sich nicht am allerglücklichsten fühlt, indem er lernt. (Bravo!) Das Lernen, meine Herren, das Fortschreiten in der Wahrheit ist unser Glück; unser höchstes Glück wird es sein, recht viel zu lernen und recht viel Fortschritte zu machen in der Wahrheit. Welches Glück es sein kann, in diesem Fortschreiten endlich einmal das Ende zu finden, eine ewige Ruheperiode zu erreichen, wo man sich nur noch der dauerhaften Betrachtung hingiebt, davon haben wir Naturforscher allerdings keine Vorstellung; diese ruhige Contemplation, dieser Abschluss alles Lernens ist uns etwas absolut Unverständliches, ja ich behaupte auch, dass es etwas absolut Unmenschliches sei. Ich verlange, dass wir daran festhalten und dass sich auch die ganze Menschheit mehr und mehr an den Gedanken gewöhne, dass Jedermann fortarbeiten muss. Die Arbeit enthält ja auch zugleich die Sicherheit des Genusses, denn wenn wir arbeiten, und selbst fruchtlos arbeiten, wenn wir uns nur sagen können, dass wir in dem Streben nach Wahrheit unsere Kräfte ehrlich angewendet haben, wenn wir sagen dürfen: du hast deine Pflicht gethan, wenn wir die Beruhigung in uns haben, dass wir gewirkt haben nach besten Kräften, so ist auch dieses ein Genuss. Aber, meine Herren, ein Abschluss mit ewiger Ruhe — er mag für manche Gemüther etwas Befriedigendes haben, er widerstreitet geradeswegs jeder Anschauung des Naturforschers.

Und somit, meine Herren, darf ich wohl sagen, soweit ich irgend Ihr Streben beurtheilen kann, einen Glauben haben auch wir: den Glauben an den Fortschritt in der Erkenntniss der Wahrheit. Und ein Zeichen haben wir, an dem man den wahren Naturforscher immer erkennen kann und soll: dass er nie müde wird in dem Streben nach Wahrheit. Halten wir daran immer fest; dann werden wir den Namen verdienen, den der alte Linné dem Menschen gegeben hat: Homo sapiens. Sonst müssten wir von ihm sagen: Homo credulus. (Allseitiger lebhafter Beifall.) (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Wiesb.)

Technische Notizen.

Ueber die Verwerthung der in der Textil-Industrie abfallenden ausgenutzten Seifen-, resp. öl- u. fettsäurehaltigen Abflusswässer, von Herm. Vohl. In der Textil-Industrie fällt bekanntlich eine Menge öl- und fettsäurehaltiger Flüssigkeiten ab, welche bis jetzt nur eine sehr beschränkte Verwerthung finden, deren Abfluss in die öffentlichen Canäle, Ströme, Flüsse und Teiche jedoch aus medicinal- u. sanitätspolizeilichen Rücksichten nicht gestattet werden kann. Auch ist das Versenken derselben in Schlinggruben und Senkbrunnen in eng gebauten Stadtvierteln nicht zulässig, da die benachbarten Brunnen durch Infiltration verdorben werden und der Genuss des Wassers derselben dann sehr heftige und gefährliche Krankheitsbilder erzeugen kann. Die Fortschaffung dieser Flüssigkeiten ist demnach für den Industriellen mit grossen Schwierigkeiten und Unbequemlichkeiten verbunden. Werden diese Flüssigkeiten den öffentlichen Canälen zugeführt, so findet sehr bald ein Verschlämmen derselben durch Bildung von unlöslichen öl- und fettsauren Verbindungen Statt. Die stagnirenden Schlammmassen unterliegen der Fäulniss, wodurch dann massenhaft höchst übelriechende, und der Gesundheit der Menschen Schaden bringende Exhalationen erzeugt werden. Werden solche Flüssigkeiten den Strömen, Flüssen, Bächen und Teichen zugewiesen, so kann unter Umständen die Fischzucht gefährdet und das Wasser für die Benutzung zu vielen Gewerben, zu Haushaltungs- und Oeconomiezwecken untauglich gemacht werden. Die chemische Untersuchung solcher verunreinigter Flusswässer hat ergeben, dass es namentlich die fett- u. ölsäurehaltigen Zuflüsse sind, welche dem Wasser diese schädlichen Eigenschaften ertheilen. Directe Versuche mit Thieren (Fischen und Fröschen) haben diese Ansicht vollständig bestätigt. Der Oel-, resp. Fettsäuregehalt dieser Flüssigkeiten ist so erheblich, dass die Wiedergewinnung dieser Substanzen unter Umständen dem Industriellen einen nicht unerheblichen pecuniären Nutzen bringt. Ein zweiter Vortheil wird, wenn die Abscheidung der Fettsäuren in der geeigneten Weise stattfindet, insofern erzielt, als man die entfetteten Wässer dann unbedenklich den öffentlichen Canälen, Flüssen und Teichen zuführen kann.

Was die Qualität der in Rede stehenden Flüssigkeiten anbetrifft, so hat man hauptsächlich folgende drei Arten derselben zu unterscheiden: 1. die Abfallflüssigkeiten vom Entschweissen und Entfetten der Wolle und Wollstoffe, wozu auch noch die in den Haushaltungen und grösseren Waschanstalten abfallenden Seifenwässer zu rechnen sind; 2. die ausgenutzten Seifenlösungen, welche beim Degummiren und Kochen der Seide erhalten werden; 3. die bei der Türkischrothfärberei abfallenden ölhaltigen Abfallflüssigkeiten.

Was nun zunächst die unter 1. aufgeführten Abfallflüssigkeiten anbetrifft, so rührt ihr Gehalt an öl- und fettsauren Verbindungen grösstentheils von Kali-Oelseifen (Schmierseifen) her und besteht demnach aus Lein- und Rüböl, sowie aus Olein und Thran, dem mehr oder minder grosse Mengen von Harz beigemengt sind. Sie sind mit einer grossen Menge Schmutz und Unreinigkeiten beladen, weshalb die aus ihnen ausgeschiedenen Oelmassen dunkel gefärbt sind, einen durchdringenden üblen Geruch haben, von nur geringer Qualität sind und nur eine Benutzung zur Fabrication ordinärer Schmierseife oder zur Leuchtgasbereitung zulassen. Bei letzterer Anwendung liefern sie eine reichliche Ausbeute eines sehr reinen und leuchtkräftigen Gases.

Die unter 2. aufgeführten Flüssigkeiten, welche beim Degummiren und Kochen der Seide resultiren, enthalten neben öl- und fettsauren Verbindungen noch Gelatine (Gummi), Farbstoff und eine stickstoffhaltige Substanz (Mulder'sches Albumin). Letztere drei Substanzen wurden der Seide entzogen und bleiben beim Abscheiden der Fette grösstentheils in Lösung. Da auch Wachs und die Fette der Seide von der Seife gelöst werden, so erhält man beim Abscheiden der Fette aus diesen Abfallflüssigkeiten fast immer eine grössere Quantität Fettsubstanz, als der angewendeten Seife entspricht. Da der Fettgehalt dieser Seifenlösungen von Olivenöl herstammt, so ist das aus denselben ausgeschiedene Oel ziemlich hell und verhältnissmässig wenig gefärbt. Es kann durch eine einfache Nachreinigung fast farblos und geruchlos erhalten werden und findet alsdann seine Verwendung in den Seifensiedereien. Die daraus dargestellte Kernseife ist von guter Qualität und geruchlos.

Die Abfallflüssigkeiten der Türkischrothfärbereien, welche unter 3. aufgeführt sind, enthalten das Oel (Olivenöl, Tournantöl) grösstentheils emulsionähnlich und werden beim Weissbad und beim Klarziehen (Entfetten) erhalten. Das aus diesen Flüssigkeiten abgeschiedene Oel ist dem unter 2. erwähnten gleichwerthig. Die beim ersten Aviviren und Posiren abfallenden Seifenlösungen geben ein minder werthvolles Oel, resp. Fett, welches sich nur zur Bereitung von Schmierseife und zur Gasfabrication eignet. Indessen ist seine Abscheidung immer noch lohnend.

In allen erwähnten Abfallflüssigkeiten sind die öl- u. fettsauren Verbindungen zum grössten Theil an Alkalien gebunden, und es scheint demnach die Abscheidung derselben durch eine starke Mineralsäure angezeigt. Es wurde deshalb da, wo eine Verwerthung dieser Flüssigkeiten stattfand, auch fast allgemein diese Methode in Anwendung gebracht. Dieselbe ist jedoch mit soviel Uebelständen verbunden, dass manchem Industriellen dadurch die Verwerthung dieser Abfälle verleidet wurde.

Zunächst enthalten diese Flüssigkeiten stets neben den Alkaliverbindungen auch noch Kalkseife, welche durch den Kalkgehalt des angewendeten Wassers gebildet wurde. Bei der Abscheidung des Oeles und Fettes mittels Schwefelsäure oder roher Salzsäure, welche letztere stets schwefelsäure-

haltig ist, wird der Kalk ebenfalls als Gyps (schwefelsaurer Kalk) ausgeschieden, welcher mit dem ausgeschiedenen Oel eine breiartige Masse bildet, die nur schwer vom Wasser zu trennen ist, wodurch denn die Anwendung zur Bereitung von Seife und Leuchtgas sehr erschwert wird. Auch ist die Aufbewahrung der flüssigen Oelmasse in Fässern höchst lästig und leicht Verlusten unterworfen. Es scheint deshalb die Ausscheidung der Fett- und Oelsäure in der Form einer festen Verbindung von stets ziemlich gleichem Gehalt angezeigt.

Der Vf. hat nun schon früher gezeigt, dass durch Versetzen dieser Flüssigkeiten mit Kalk oder einem Kalksalze alle Fettsubstanz in der Form einer festen Kalkseife abgeschieden wird, welche durch Abseihen leicht von der Flüssigkeit zu trennen ist und dann in trockner Form aufbewahrt werden kann. Eine solche Kalkseife bildet ein Material, welches sich sehr leicht versenden und an Fabriken verkaufen lässt, die sich mit der Abscheidung der Fettsubstanzen aus demselben befassen. Es braucht also nicht jeder Industrielle die vollständige Verwerthung seiner Seifenabgänge auszuführen, sondern es handelt sich nur darum, dass er seine abgehenden Seifenwässer mit Kalk entfettet, und er kann dann die Kalkseife, welche ca. 40 p. c. Fett enthält, an die betr. Fabriken verkaufen. Die zur Ausscheidung der Fettstoffe als Kalkseife benöthigten Apparate sind höchst einfach und leicht zu beschaffen.

Da die Kalkseife bei der Behandlung mit roher Salzsäure, welche stets schwefelsäurehaltig ist, Veranlassung zur Bildung von Gyps giebt, welche die Abscheidung und Trennung der Fettsubstanz von der Lauge ungemein erschwert, so hat der Vf. in jüngster Zeit Versuche mit einem Magnesiumsalze angestellt, wodurch die Präcipitation der Fettsubstanz ebenso vollständig erfolgt. Die Magnesiaseife nimmt ein viel geringeres Volumen ein, enthält ca. 60 p. c. Fett und giebt bei der Zersetzung mit Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltiger Salzsäure keine Veranlassung zur Bildung von Gyps.

Die Kalk- oder Magnesiaseife kann auch direct zur Bereitung von Leuchtgas angewendet werden, und der dabei abfallende Theer ebenfalls wie reines Oel bei der Bereitung von Gas Verwendung finden. Das aus der Kalk- oder Magnesiaseife erzeugte Gas ist von sehr hoher Leuchtkraft, und die Ausbeute eine sehr grosse. (Must.-Ztg. **22.** 249.)

Von neueren Rohmaterialien für die Papierfabrication, welche auf der Wiener Ausstellung vorgeführt wurden, sind ausser Cellulose und Strohstoff zu erwähnen die Maulbeerbaumrinde, die Brennessel und die Kartoffelstengel. Nach dem von Em. Twerdy verfassten officiellen Ausstellungsberichte über die Papierindustrie (Wien, Verlag der k. k. Hof- und Staatsdruckerei, Preis 40 Kr.) hatte in der österreichischen Abtheilung H. Ritter v. Zahony, Papierfabricant in Podgora bei Görz, nebst einem Sortiment vorzüglich ausgeführter Papiere, auch solche, welche aus Maulbeerbaumrinde gefertigt sind, sowie letztere selbst im rohen, geschälten und gebleichten Zustande zur Anschauung gebracht. Dieses durch seine Leistungen hervorragende Etablissement hat im Laufe des letzten Halbjahres 1500 Ctr. roher Rinde, welche 230 Ctr. lufttrockenen Bastes ergaben, grösstentheils zu Briefcouvertpapieren verarbeitet, deren Festigkeit jener der Hanfpapiere nicht im Mindesten nachsteht. Die Verwendung der Rinde des Maulbeerbaumes zur Papierfabrication ist von nicht zu unterschätzender national-öconomischer Bedeutung, da hierdurch ein neues Material der Industrie dienstbar gemacht wird, das bisher gänzlich unbeachtet geblieben ist und keinerlei Verwendung fand. Es giebt zweierlei Verfahren, um die zur Fütterung des Seidenwurmes nöthigen Blätter zu gewinnen. In ganz Mittel- und Süditalien, in Dalmatien und in einem Theile von Istrien werden die Blätter vom Baume abgestreift und dann den Würmern vorgeworfen, im Venetianischen, dem Küstenlande und im Görzer Gebiete schneidet man jedoch die ganzen einjährigen Zweige vom Baume und streift entweder erst im Hause die Blätter ab, oder legt die ganzen Zweige auf die Betten der Raupen. Die abgefressenen Zweige wurden nun bisher einfach als Brennmaterial verwendet, während sie jetzt mittels einer sehr einfachen Vorrichtung durch Menschenhände abgeschält werden und ohne im Mindesten am Brennmaterialwerth zu verlieren, noch das ganz bedeutende Erträgniss an Bast geben. Die Arbeit des Abschälens ist vollkommen mühelos, und kann durch halberwachsene Kinder oder durch ältere arbeitsunfähige Leute vorgenommen werden. Eine Person kann mit Leichtigkeit 80 Pfd. Bast in einem Tage sammeln und sich dadurch einen guten Verdienst schaffen. Für den Fabrikanten zeigt sich die Verarbeitung dieses Materials sehr lohnend, denn 1 Ctr. lufttrockener Rinde kostet $1^1/_2$ fl. und entfällt demnach für den Centner vollkommen gebleichten Halbstoffes ein Preis von nicht ganz 18 fl., bei welchem man noch mit Vortheil Cigarrettenpapier zu 48 bis 52 fl. den Centner verkaufen kann. Hrn. v. Zahony gebührt das Verdienst, durch Einführung dieses Industriezweiges die Ertragsfähigkeit der in südlichen Gegenden allenthalben mit Maulbeerbäumen bepflanzten Felder um ein Bedeutendes erhöht zu haben, was um so mehr ins Gewicht fällt, als nur zu häufig durch Ungunst der Witterung oder durch das Auftreten einer Krankheit die Hoffnung der Landleute auf das Erträgniss der Seidenernte getäuscht wird, während der Ertrag aus dem ausgeschälten Baste ihnen jedenfalls gesichert bleibt. Wenn die Verwerthung dieses vegetabilischen Stoffes zu Zwecken der Papierfabrication auch nur locale Bedeutung hat, ist es immerhin von Werth und Interesse, dieses bisher ganz unbeachtete Naturproduct in der Reihe der Hadernsurrogate mit Erfolg auftreten zu sehen.

Die *Brennnessel*. In der ungarischen Papierabtheilung hatte die Hermanetzer Papierfabrik J. B. Hüttner, nebst verschiedenen Sorten sehr schöner feiner Papiere, Couvertpapier aus reinem

Brennnesselstoff, sowie fein melirtes Conceptpapier aus Hadern und einer Beimischung von 50 p. c. dieses Stoffes ausgestellt. Die Brennnesselfaser ist gewonnen von den Gattungen Urtica urens und dioica. Die Qualität der Waare ist überraschend gut, und glaubt der Aussteller, dass sich diese bei weiterer Ausbildung der Stoffbereitung noch wesentlich besser gestalten dürfte. Es ist wohl das erste Mal, dass die Brennnesselfaser in grösserem Maassstabe als Papierrohmaterial zur Verwendung kam. Die Brennnessel wird, wenn sie in der Blüthe steht, grün angesammelt, von Blättern und Blüthen mit der Hand gereinigt, und dann die Stengel an der Sonne, unter Zuhilfenahme von Wasser, womit man dieselben täglich drei oder vier Mal begiesst, schwach geröstet oder getrocknet. Die getrockneten Stengel werden zwischen Walzen so lange zerquetscht, bis die Faser zum Vorschein kommt. Das darauf folgende Wolfen befreit die Faser gänzlich von den Stengelresten, die so gereinigte Faser wird gekocht und im Holländer gebleicht. Die Anwendung von Chlorgas ist, als der Brennnesselfaser im hohen Grade schädlich, zu vermeiden. Der gebleichte Nesselstoff wird entweder ohne jede Beimischung zu Papier verarbeitet, wie das ausgestellt gewesene Couvertpapier zeigte, oder mit einem beliebigen Zusatz von Hadernstoff gemischt, wie aus dem ausgestellt gewesenen weissen Conceptpapier ersichtlich war. Der Aussteller ist der Meinung, dass man bei weiterer Ausbildung des Verfahrens ein sehr festes, reines und weisses Papier erzeugen kann. Die Rentabilität ist bei dem heutigen Stande der Papierpreise zu bezweifeln, selbst wenn man die Brennnessel ganz umsonst bekommt, denn das Einsammeln und Putzen der Nessel ist im Verhältniss zu dem Nutzquantum viel zu theuer. 100 Pfd. grüne Brennnessel geben geputzt und getrocknet ca. 35 Pfd. Stengel und diese ca. $1^3/_4$ Pfd. Faser.

Kartoffelstengel. Gebrüder Spiro, Maschinenpapierfabrikanten in Rothrecitz, Böhmen, haben eine Sammlung von aus Kartoffelstengeln gefertigten Pack- und Zuckerpapieren, sowie Proben dieses Stoffes in mehreren Stadien der Bearbeitung ausgestellt. Die Papiere sind von bedeutender Festigkeit, jedoch erscheint es, dass sich dieser Stoff, seines geringen Ansehens wegen, nur zu ordinären Papieren eignet. Nähere Angaben über die Art der Behandlung des Stoffes, die Erzeugungskosten desselben etc. konnten nicht ermittelt werden. (D. Ind.-Z. 1873. 486.)

Das Asphaltiren (Macadamisiren) der Strassen. Die Macadamisirung der Strassen mit Asphalt statt der stets reparaturbedürftigen Steinpflasterung besteht in den grossen amerikanischen Städten schon seit Jahren. Auch in einigen europäischen Hauptstädten wie Paris, London, Petersburg und Wien sind Versuche mit dieser Art Pflasterung gemacht worden, die überall vom günstigsten Erfolge begleitet waren. In Berlin werden dieselben gegenwärtig von einer englischen Gesellschaft fortgesetzt. Diese Gesellschaft besitzt zu Val de Travers in der Schweiz eigene Gruben, wo sie eine vortreffliche bituminöse Erde gewinnt. Diese wird nach der Ankunft am Bahnhofe in Berlin auf 130° R. erhitzt und in eigens hierzu construirten Wagen nach der Markgrafenstr. gebracht. Dort ist auf dem Strassenkörper eine fast unzerstörbare Betonschicht geschaffen worden, worauf die Flüssigkeit, welche noch ungefähr 100 Wärmegrade besitzt, ausgegossen, auseinander gezogen und bis zu einer Schicht von 5 Cmtr. Durchmesser mit eisernen Rammen eingestampft wird. Hierauf regelt man die Oberfläche, indem man eine Walze im Gewichte von 2—3000 Kgrm. darüber fortzieht. Zwei Stunden später kann die Strasse bereits dem Verkehre übergeben werden. Ist diese Asphaltmasse von einiger Güte, so hält eine solche Strasse wenigstens 15 Jahre lang, ohne reparaturbedürftig zu werden. Staub und Koth werden auf solchen Strassen vermindert und das Wagengerassel hört auf. In London sind mit Asphalt aus dem Val de Travers bereits über 250,000 □M. Strassen bedeckt. In Deutschland übernimmt die Firma A. Martenstein in Offenbach a. M. Aufträge von Asphaltarbeiten jeder Art unter 10—15 jähriger Garantie. (Pol. Notizbl. **28.** 379.)

Prüfung von gekochtem Kaffee auf einen Zusatz von Cichorien. In der Berl. polyt. Gesellschaft wurde die Frage, ob es ein sicheres Mittel gebe, festzustellen, ob ein gekochter Kaffee Cichorien enthalte, dahin beantwortet, dass die Abkochung des Farbstoffes der Cichorienwurzel durch Eisenoxydsalze nicht niedergeschlagen werden und ihre Farbe behalten soll, während der braune Farbstoff des Kaffees durch eine Auflösung von schwefels. Eisenoxyd blattgrün gefärbt und theilweise in blaugrünen Flocken niedergeschlagen werde. Bei einem gemischten Aufgusse behält die Flüssigkeit über dem durch einige Tropfen Eisenoxydsalzlösung erzeugten Niederschlag nach Maassgabe des Cichorienzusatzes eine bräunlich gelbe Farbe. Die Absetznng des Niederschlags wird beschleunigt, wenn man die gefärbte Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch macht. (Pol. Notizbl. **28.** 383.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 5. **Chemisches** 4. Februar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Hansemann, Ueber den *Einfluss der Anziehung auf die Temperatur der Weltkörper.* (Pogg. Ann. 6. Erg.-Bd. 417.)

C. Bender, Bestimmung der *Schwingungsdauer materieller Pendel.* (Poggend. Ann. **150.** 295.)

A. Kundt, Ueber die *Schwingungen der rechtwinkeligen, insbesondere der quadratischen Luftplatten.* (Pogg. Ann. **150.** 177.)

K. Lasswitz, Ueber *Tropfen an festen Körpern*, insbesondere an Cylindern. (Pogg. Ann. 6. Erg.-Bd. 441.)

Th. Hübener, Untersuchungen über die *Transpiration von Salzlösungen.* Erweiterung und Vervollständigung einer früheren Mittheilung (vergl. Schulze, C.-Bl. 1873. 705; Pogg. Ann. **150.** 248.)

Dove, Ueber die Zurückführung der *jährlichen Temperaturcurve* auf die ihr zu Grunde liegenden Bedingungen. (Monatsber. der Berl. Akad. 1873. 626.)

Helmholtz, Ueber die Grenzen der *Leistungsfähigkeit der Mikroskope.* Nach einem zuerst von Lagrange aufgestellten allgemeinen Gesetze der optischen Instrumente werden die Strahlenbündel, welche von einem einzelnen Objectpunkte aus durch das Instrument gehen, desto enger, je stärker die Vergrösserung wächst. Je enger die Strahlenkegel, desto geringer wird die Helligkeit des Bildes, desto stärker die durch entoptische Schatten und Diffraction bedingte Undeutlichkeit des Bildes. Wenn die Grösse der kleinsten wahrnehmbaren Objecte beurtheilt wird nach dem Abstande je zweier heller Linien, die noch als getrennt von einander erkannt werden können, so wird diese Grösse derjenigen gleich gesetzt werden dürfen, welche im vergrösserten Bilde des Objectes gleich der Breite der äusseren Diffractionsfransen eines jeden hellen Punktes ist. Es ist dies eine nur von dem Divergenzwinkel der einfallenden Strahlen abhängige, übrigens von der Construction des Instrumentes unabhängige Grösse.

Nennt man α den Winkel, den die äussersten Strahlen des von dem Axenpunkte des Objectes in das Instrument fallenden und dieses ganz durchlaufenden Strahlenbündels bei ihrem Ausgangspunkte mit der Axe bilden, λ die Wellenlänge des Lichtes in dem Medium, wo das Object liegt, ε die Grösse der kleinsten erkennbaren Distanz am Objecte, so ist diese

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}.$$

Gehen die Strahlen durch eine ebene zur Axe senkrechte Fläche in Luft über, und bezeichnet man die auf Luft bezogenen Werthe von λ und α mit λ_0 und α_0, so kann man auch schreiben

$$\varepsilon = \frac{\lambda_0}{2 \sin \alpha_0}.$$

Unsere neueren Immersionsmikroskope machen a_0 nahe gleich einem Rechten, dann wird ε gleich der halben Wellenlänge des gebrauchten Lichtes. Für mittleres grüngelbes Licht von grösster Helligkeit kann man setzen

$$\lambda_0 = 0{,}00055 \text{ Mmtr.}$$
$$\varepsilon = 0{,}000275 = \frac{1}{3636} \text{ Mmtr.}$$

Die zuverlässigeren neueren Messungen, namentlich die an solchen Objecten, welche wirklich einen breiten Lichtkegel geben, angestellten, ergeben Zahlen $\left(\frac{1}{3312} \text{ Mmtr. Harting}\right)$, die nicht viel grösser sind als jene. (Monatsber. d. Berl. Acad. 1873. 625.)

C. Bohn, *Photometrische Untersuchungen.* (Pogg. Ann. 6. Erg.-Bd. 386.)

J. Nöggerath, Ausgezeichnete *Lichtentwickelungen beim Schleifen harter Steinarten.* (Pogg. Ann. **150.** 325.)

H. Valerius, Beschreibung eines Verfahrens zur *Messung der Vorzüge des binocularen Sehens* gegen das moleculare, in Betreff sowohl der Helligkeit als Deutlichkeit. (Pogg. Ann. **150.** 317.)

J. J. Müller, Beobachtungen über die *Interferenz des Lichtes bei grossen Gangunterschieden.* (Pogg. Ann. **150.** 311.)

H. Behrens, Ueber die *Entstehung von farbigem Lichte* durch elective Reflexion. (Pogg. Ann. **150.** 303.)

Sale, *Wirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand des Selens.* (Pogg. Ann. **150.** 333.)

Pierlot, Ueber eine *Chlorblei-Batterie* In ein Porcellan- oder Glasgefäss von geeigneter Form bringt man etwa 500 Grm. Chlorblei, legt darauf eine Bleiplatte, welche mit einem durch eine isolirende Decke geschützten Bleidraht verbunden ist. Auf diese wird eine etwa 9 Mmtr. dicke, in einen dialysirenden Papiersack gehüllte Zinkplatte gelegt. Um die Thätigkeit der Säule zu erhalten, hat man nur nöthig, alle 2 bis 3 Monate Wasser nachzugiessen. Der Strom ist kräftig und constant. (C. r. **77.** 667.)

3. Anorganische Chemie.

Gutzkow, *Borsäuregewinnung aus Natronborocalcit* in Nevada. In einigen Gegenden von Nevada (Nordamerika), z. B. Churchil, Esmaralda etc. findet sich Natronborocalcit mit 42 Borsäure, 8 Natron, 13 Kalk und 37 Wasser. Derselbe wird mit Schwefels. zu einem steifen Breie in einer Bleipfanne eingedampft, die Masse herausgenommen, worauf sie alsbald hart wird, dann in einem stehenden gusseisernen Cylinder bis zur Rothgluth erhitzt und überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Dieser nimmt die Borsäure mit fort und setzt sie in bleiausgekleideten Condensationskammern, welche noch mit einem mit Metallsieb verschenen Canale in Verbindung stehen, als $BoO_3 + 3HO$ ab. Damit dieselbe schwefelsäurefrei erfolgt, thut man oben in den stehenden Cylinder Coakes, welche entweichende Schwefelsäure in schweflige Säure umwandeln. (Proceed. of Calif. Acad. of Sc. **5.** 68; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32.** 459.)

J. Kolb, Ueber das *spec. Gew. der wässerigen Schwefelsäure.* Um sich absolut reine Schwefelsäure zu verschaffen, destillirte der Vf. zunächst die gewöhnliche Säure von 66° B. zur Abscheidung von Eisen- und Bleisulphat, verdünnte das Destillat mit Wasser u. leitete schweflige Säure ein, um die salpetrigen Verbindungen zu zerstören und die Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln. Letztere wurde dann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die von dem Schwefelarsen decantirte Säure, welche nun rein war, wurde durch eine Reihe von Destillationen und Kochungen zu dem Maximum der Concentration gebracht, welches auf diese Weise zu erlangen war. Dasselbe entsprach einem Gehalte der Flüssigkeit von 99,72 p. c. HO,SO_3. Um diese Flüssigkeit vollständig in Monohydrat zu verwandeln, löste Kolb etwas wasserfreie Schwefelsäure darin auf und trieb dann den Ueberschuss derselben durch Erwärmen auf 200° C. wieder aus. Das so erhaltene Product ergab bei der Analyse einen Gehalt von 99,95 p. c. HO,SO_3; das spec. Gew. desselben fand der Vf. bei $0° = 1{,}857$, was mit der von Marignac für HO,SO_3 gefundenen Zahl 1,854 nahezu übereinstimmt. Die so erhaltene Säure diente zur Herstellung der Mischungen mit verschiedenen Mengen von Wasser, deren Dichtigkeit mit Benutzung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln und Correctionen bestimmt wurde. Im Ganzen machte der Vf. 18 Dichtigkeitsbestimmungen für verschiedene, angemessen zwischen 0 und 100 p. c. vertheilte Concentrationsgrade, und zwar jedes Mal sowohl bei 0° als auch bei 100°, wodurch es möglich wurde, die Dichtigkeiten für jede zwischen diesen beiden Punkten liegende Temperatur zu berechnen. Kolb hat diese Berechnung für die Temperatur von 15° C. ausgeführt. In jeder Probe, deren Dichtigkeit bestimmt wurde, wurde auch der Säuregehalt durch Fällen mit Chlorbarium und Wägen des schwefelsauren Baryts bestimmt. Die Resultate stimmen mit den Zahlen, welche

Bineau durch Neutralisiren mit einer titrirten Natronlösung fand, nahezu überein.* Auf Grund dieser Bestimmungen hat der Verf. die nachstehende Tabelle berechnet. Dieselbe giebt nicht nur die Beziehung zwischen der Dichtigkeit der wässerigen Schwefelsäure und ihrem Säuregehalte für die Temperatur von 15°C. an, sondern auch das genaue Verhältniss der Dichtigkeiten zu den Graden des Baumé'schen Aräometers.** Die Säuregehalte sind nicht nur in wasserfreier Schwefelsäure, sondern auch als Monohydrat und als Säure von 60° und 53°B. angegeben, weil die drei letzten Formen der Säure technisch wichtig sind.

Tabelle über die Säuregehalte der wässerigen Schwefelsäure bei 15°C.

Grade nach B.	Dichte	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogrammen			
		wasserfr. Säure	HO,SO_3	Säure v. 60°B.	Säure v. 53°B.	wasserfr. Säure	HO,SO_3	Säure v. 60°B.	Säure v. 53°B.
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,1	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785

* Der Vf. hat diese Uebereinstimmung recht in die Augen fallend gemacht, indem er, die Dichtigkeiten als Ordinaten und die Säuregehalte als Abscissen benutzend, seine und Bineau's Resultate für eine und dieselbe Temperatur berechnet, auf einer Tafel graphisch verzeichnete. Die so gebildeten beiden Curven verlaufen einander sehr nahe, fallen an mehreren Stellen zusammen und entfernen sich nur in dem der conc. Säure entsprechenden Theile ein wenig mehr von einander.

** Um sich bei dem Baumé'schen Aräometer — für Flüssigkeiten von grösserer Dichtigkeit als Wasser — aller Unsicherheiten zu entledigen, sind mehrere Physiker und Chemiker übereingekommen, eine neue Methode der Graduirung desselben anzunehmen. Bei derselben wird der Nullpunkt in reinem Wasser von 15° C., der Punkt 66° in reiner Schwefelsäure von 1,842 spec. Gew. bestimmt. Es ist dann, wenn d die Dichtigkeit, n den Aräometergrad bedeutet, $d = \frac{144,3}{144,3-n}$. Mittels dieser Gleichung sind die bezüglichen Zahlen der Kolb'schen Tabelle berechnet.

Grade nach B.	Dichte	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogrammen			
		wasserfr. Säure	HO,SO_3	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.	wasserfr. Säure	HO,SO_3	Säure v. 60° B.	Säure v. 53° B.
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0.921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,8	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1.030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2.065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,388	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,658	2,750

(Pol. Journ. **209.** 268; durch Ztschr. anal. Chem. **12.** 333.)

H. C. Dibbits, *Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in einer Lösung von essigs. Natron.* Wie das schwefels. Bleioxyd von verschiedenen Ammoniaksalzen verhältnissmässig leicht aufgelöst wird, so verhält es sich auch zu dem essigsauren Natron. In einer 4 l proc. Lösung dieses Salzes, welche ganz schwach mit Essigsäure angesäuert ist, konnten 11,20 p. c. Bleisulphat gelöst werden. Auch in essigs. Mangan, Zink, Nickel und Kupfer löst sich das Bleisulphat, nicht aber in essigs. Quecksilber und Silber. (Maandblad **3.** 127.)

4. Organische Chemie.

J. Annaheim, Ueber *Phenoltrisulphosäure* und einige *neue Derivate von Oxysulphobenzid.* Das Oxysulphobenzid wird am besten auf folgende Weise dargestellt. Chemisch reines Phenol und rauchende Schwefelsäure werden im Verhältnisse der Gleichung:

$$2(C_6H_5OH) + H_2SO_4 = \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} SO_2 + 2H_2O$$

188 : 98

mit einander gemischt und etwa 3—4 Stunden auf 180—190° im Oelbade erhitzt. Bei dieser Temperatur fängt die Masse an zu sieden, färbt sich tief dunkelroth und stösst gewaltige Wasserdämpfe aus. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem grossen Klumpen von Oxysulphobenzidkrystallen. Bei drei Versuchen wurden aus je 700 Grm. Phenol 445 Grm. Oxysulphobenzid erhalten, d. i. 63,5 p. c. vom Gewichte des angewandten Phenols, während Glutz nur 10—12 p. c. erhielt.

Durch Erhitzen von Oxysulphobenzid mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 180—190°, Auflösen des Productes mit kaltem Wasser und Neutralisiren mit kohlens. Baryt erhielt Vf. sehr schwer lösliche Krystalle, welche bei der Analyse die Zusammensetzung $(C_6H_3)_2(OH)_2(SO_3)_4Ba_3 + 10H_2O$ zeigten. Dieses Salz entspricht also einer

Trisulphosäure des Phenols $(C_6H_2)OH(SO_3H)_3$. Es ist wahrscheinlich, dass sich diese Verbindung schon direct bei der Einwirkung von Phenol auf Schwefelsäure bildet.

Von dem Oxysulphobenzid hat Vf. folgende Derivate dargestellt:

1. *Tetrachloroxysulphobenzid*,
$C_6H_2Cl_2OH$
$C_6H_2Cl_2OH$ SO_2
2. *Tetrabromoxysulphobenzid*,
$C_6H_2Br_2OH$
$C_6H_2Br_2OH$ SO_2
3. *Tetrajodoxysulphobenzid*,
$C_6H_2J_2OH$
$C_6H_2J_2OH$ SO_2
4. *Methyloxysulphobenzid*,
(identisch mit Sulphanisolid)
$C_6H_4OCH_3$
$C_6H_4OCH_3$ SO_2
5. *Aethyloxysulphobenzid*,
$C_6H_4OC_2H_5$
$C_6H_4OC_2H_5$ SO_2
6. *Amyloxysulphobenzid*,
$C_6H_4OC_5H_{11}$
$C_6H_4OC_5H_{11}$ SO_2
7. *Dibrommethyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3BrOCH_3$
$C_6H_3BrOCH_3$ SO_2
8. *Dibromäthyloxysusphobenzid*,
$C_6H_3BrOC_2H_5$
$C_6H_3BrOC_2H_5$ SO_2
9. *Dibromamyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3BrOC_5H_{11}$
$C_6H_3BrOC_5H_{11}$ SO_2
10. *Dinitromethyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3NO_2OCH_3$
$C_6H_3NO_2OCH_3$ SO_2
11. *Dinitroäthyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3NO_2OC_2H_5$
$C_6H_3NO_2OC_2H_5$ SO_2
12. *Dinitroamyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3NO_2OC_5H_{11}$
$C_6H_3NO_2OC_5H_{11}$ SO_2
13. *Diamidomethyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3NH_2OCH_3$
$C_6H_3NH_2OCH_3$ SO_2
14. *Diamidoäthyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3NH_2OC_2H_5$
$C_6H_3NH_2OC_2H_5$ SO_2
15. *Diamidoamyloxysulphobenzid*,
$C_6H_3NH_2OC_5H_{11}$
$C_6H_3NH_2OC_5H_{11}$ SO_2.

Sämmtliche Verbindungen sind krystallisirbar und alle, ohne Ausnahme, wurden analysirt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1306.)

Stokvis, Die *Identität des Choletelins und Urobilins*. Heynsius u. Campbell sprachen bekanntlich die Identität des Choletelins (das letzte farbige Oxydationsproduct des Bilirubins) und des Urobilins aus, eine Annahme, die Jaffé bezweifelte, Maly bestimmt in Abrede stellte. Hierzu bemerkt Stokvis, dass nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen sich in Wirklichkeit, abgesehen von der Elementarzusammensetzung, folgende nicht unwichtige Unterschiede zwischen beiden Farbstoffen herausstellen. 1. Das Urobilin zeigt beim Schütteln und Verdünnen eine rosenrothe Färbung; das Choletelin nicht. 2. Das Urobilin fluorescirt in Lösung auch ohne jeden Zusatz von Chlorzink; das Choletelin fluorescirt selbst nach Zusatz von Chlorzink und Ammoniak nicht im Mindesten. 3. Urobilin zeigt in neutraler Lösung den Absorptionsstreifen δ, welcher im Urine nach Zusatz von Ammon und Chlorzink erscheint; die neutralen Lösungen von Choletelin sind ganz ohne Einfluss auf das Spectrum. 4. Urobilin ist leicht löslich in Aether und Chloroform; Choletelin ist schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Aether. — Diese Unterschiede finden sich nach Stokvis aber nur dann, wenn das Choletelin durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Gmelin'sche Reaction) gewonnen wurde. Bereitet man es dagegen durch Oxydation einer neutralen alkoholischen Lösung von Cholecyanin, wobei diese Lösung entweder mit etwas Chlorzink und Jodtinctur oder mit einer ganz kleinen Menge Bleisuperoxyd gekocht wird, so erhält man ein Choletelin, welches in allen wesentlichen Eigenschaften vollkommen mit dem Urobilin übereinstimmt. Die neutrale Lösung zeigt den Streifen δ, sie fluorescirt auch ohne Chlorzink ganz prachtvoll, wird beim Schütteln und Verdünnen rosenroth und endlich wird der Farbstoff aus der alkoholischen Lösung mit Leichtigkeit durch Aether und Chloroform aufgenommen. Hiernach spricht Stokvis die Identität des Choletelins und Urobilins (Hydrobilirubins) bestimmt aus, annehmend, dass die oben angeführten Unterschiede wohl nur in der zu energisch verlaufenden Oxydation bei der Einwirkung der Salpetersäure zu suchen seien.

Freilich könnte nach Stokvis noch der von Maly aufgefundene Unterschied in der Elementarzusammensetzung dieser beiden Producte als ein Grund gegen die Identität geltend gemacht werden. Da aber Maly selbst das von ihm untersuchte, durch Salpetersäure erhaltene Choletelin als ein wahrscheinlich durch eine kleine Menge eines Nitrokörpers verunreinigtes Product anerkennt, da weiter die von ihm gefundenen Zahlen nach seiner eignen Angabe nicht mit der von ihm aufgestellten Formel stimmen, so scheint auch durch das Auseinandergehen der Elementaranalyse, welche das Choletelin zu einem Oxydationspro-

ducte, das Urobilin zu einem Reductionsproducte stempelt, die Identität beider bis jetzt nicht gefährdet. (C.-Bl. für die med. Wissensch. 1873. 211; Ztschr. anal. Chem. **12**. 336.)

R. Maly erwiedert hierauf wörtlich Folgendes: „Stokvis führt zwar einige (nicht alle) Unterschiede beider Körper an, fügt aber die sonderbare Bemerkung hinzu: „Die hervorgehobenen Unterschiede finden sich nur bei einer ganz bestimmten Bereitungsweise des Choletelins," wogegen Jedermann bemerken muss, dass ein und derselbe Körper, nach verschiedenen Methoden dargestellt, immer dieselben Eigenschaften haben muss, sonst ist es eben nicht derselbe Körper. St. hat ferner keinen der beiden Körper rein oder auch nur in Substanz vor sich gehabt, sondern basirt seinen Schluss der sogen. Identität auf einige Eigenschaften einer Lösung, die ihrerseits wieder durch Oxydation einer anderen Lösung von ebenfalls unbekannter Zusammensetzung (welche Lösung Cholecyaninlösung genannt wurde) erhalten wurde. Eine Reactionsflüssigkeit, welche noch die zugesetzten Reagentien enthält, welche keiner irgend wie gearteten Reinigung unterzogen wurde, kann doch nicht als Darstellung einer Substanz bezeichnet werden. Aber dies ist nicht das einzige Ueberraschende, was sich in der Mittheilung von St. findet. Stokvis nennt selbst seinen Versuch zur Darstellung des Choletelins aus Bilirubin eine Oxydation und giebt andererseits zu, dass das Urobilin, welches er selbst Hydrobilirubin nennt, durch Reduction aus Bilirubin entstehe. Es ist demnach bei St. der noch nicht dagewesene Fall zugegeben, dass ein und derselbe Körper A aus dem Körper B sowohl durch Oxydation als durch Reduction entstehen könne."

In Betreff der Elementaranalyse bemerkt Maly weiter: „St. stützt sich, und zwar eben nur weil ich es selbst angegeben, darauf, dass das Material zu meinen Choletelinanalysen möglicher Weise eine kleine Menge eines Nitroproductes enthalten habe. Dies zugegeben, so bieten doch die analytischen Zahlen, welche sich auf Substanzen verschiedener Bereitungsweise beziehen, untereinander ganz gute Uebereinstimmung, während jene, die für das Urobilin gewonnen wurden, so weit davon abliegen, dass die Differenz zwischen beiden Substanzen gegen 10 p. c. beträgt.

Choletelin.		Hydrobilirubin (Urobilin).
C. 55,67	55,23	64,68 } im Mittel.
H. 5,20	5,41	6,93 }

Wie unter diesen Umständen „die Identität beider Substanzen bis jetzt nicht gefährdet scheint" vermag ich nicht einzusehen." (C.-Bl. für die medic. Wissensch. 1873. 321; Ztschr. anal. Chem. **12**. 338.)

Stokvis beschreibt nun seine Methode, nach welcher er *aus dem Bilirubin das Cholecyanin möglichst rein dargestellt* habe und weist daraufhin den Ausspruch Maly's „dass es sich um eine Reactionsflüssigkeit handele, welche noch die zugesetzten Reagentien enthielt und welche keiner irgend wie gearteten Reinigung unterzogen wurde" zurück. St. fährt dann fort: „Aus denselben Cholecyaninlösungen, aus welchen durch Oxydation in neutraler Lösung der fluorescirende Harnfarbstoff erhalten wird, wird nun, wie Hoppe-Seyler u. Campbell dargethan haben, durch Behandlung mit Säuren, und namentlich mit Salpetersäure, das Choletelin Maly's gebildet. Diesem Choletelin gehen die Fluorescenz, die rosenrothe Färbung beim Schütteln und Verdünnen, der Absorptionsstreifen in neutraler Lösung etc. ab. Nichts desto weniger stimmt es noch in den übrigen spektroskopischen Eigenschaften (wie das auch Maly angiebt) und im allgemeinen chemischen Verhalten mit dem fluorescirenden Oxydationsproducte überein. Es scheint deshalb die Annahme wohl gerechtfertigt, dass die eine Substanz aus der anderen hervorgegangen sei und unter dem Einflusse der starken Säure einige ihrer Eigenschaften eingebüsst habe. Jedenfalls stellen aber diese beiden Substanzen nicht einen und denselben Körper dar. Wenn nun Maly darauf besteht, dass der Name Choletelin nur für das von ihm beschriebene und analysirte Product angewendet werde, so hat er gewiss darin vollkommen Recht. Es ist bestimmt unzweckmässig, wenn man diesem Namen, wie ich in meiner früheren Mittheilung that, eine mehr allgemeine Bedeutung unterlegt und ihn für die letzten Oxydationsproducte des Bilirubins im Allgemeinen in Gebrauch zieht. Bei der engen Verwandtschaft des Choletelins mit dem fluorescirenden Oxydationsproducte liess ich mich aber verführen, der Namensfrage nur eine untergeordnete Bedeutung beizulegen. Hauptzweck meiner Mittheilung war ja nur, darzuthun, dass unter den Oxydationsproducten des Bilirubins sich eines findet, welches mit dem Urobilin in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmt." (C.-Bl. für die med. Wissenschaft. 1873. 449; Ztschr. anal. Chem. **12**. 339.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. Ebstein und **P. Grützner**, Ueber *Pepsinbildung im Magen.* (Medicin. C.-Bl. 1874. 52.)

Rinz, Ueber die *Reduction des chlorsauren Kalis durch Eiter.* Das chlors. Kali wird in der Medicin bereits mehrfach benutzt, und vor einiger Zeit machte Buxow die Mittheilung, dass durch Aufstreuen des fein gepulverten Salzes krebsartige Geschwüre und Geschwülste sich entschieden bessern. Wahrscheinlich wird das lösliche Salz von den resorbirenden Bahnen aufgenommen und kann so in die Tiefe der Geschwulst gelangen, wo es seine Thätigkeit ausübt. Ueber diese ist noch nichts bekannt. Auch fehlte es bisher an einem Beweise für die Fähigkeit des Salzes, in Lösung thierische Gebilde nach und nach zu oxydiren. Vf. mischte frischen Eiter mit dem gleichen Volumen Glycerin und setzte eine 10 p. c. Kaliumchloratlösung hinzu, während zur Controle ein anderer Versuch, parallel mit diesem, angestellt wurde, bei dem man nur Wasser und Glycerin in Anwendung brachte. Die Lösung blieb einige Wochen stehen und wurde alle Tage auf chlors. Kali geprüft (durch Schwefelsäure und Indigolösung, welche letztere durch freie Chlorsäure entfärbt wird). Auf diese Weise konnte man deutlich die allmälige Verminderung des chlors. Salzes unter gleichmässiger Abnahme der Entfärbung des Indigo constatiren. Hieraus geht hervor, dass der Eiter im Stande ist, das chlors. Kali zu reduciren, was nicht geschehen kann, ohne dass er sich dabei selbst verändert, und so lässt sich annehmen, dass auch die von Buxow gemachte Beobachtung auf einer durch die Oxydation bedingten Veränderung der Krebselemente beruhte. (N. Rep. Pharm. **22**. 733.)

M. Siew, Ueber die *Wirkung der Schwefelpräparate bei der chronischen Bleivergiftung.* Vf. hat nach dem Rathe von O. Liebreich versucht, das im Organismus vertheilte Blei chemisch zu binden und unschädlich zu machen. Um sich von der Möglichkeit hiervon zu überzeugen, injicirte er subcutan chroms. Blei und prüfte, ob nach Einführung geeigneter Schwefelverbindung sich an der betreffenden Stelle Schwefelblei nachweisen liess. Wurden Schwefelalkalien eingeführt, so blieb die rothe Farbe des injicirten Gewebes unverändert, liess man aber die Kaninchen Glykolschwefelsäure, eine in Wasser leicht lösliche Säure, die mit Blei ein schwer lösliches, oder wie Vf. sagt, leicht reducirbares Salz bildet, und die unverändert den Organismus passirt, geniessen, so soll sich an der Injectionsstelle ein schwarzer Fleck gezeigt haben, den Vf. für reducirtes glykolschwefels. Blei, für Schwefelblei in Anspruch nimmt; den Beweis wird er später liefern. Dass diese Bleiverbindung sich im Organismus, und zwar schon frühzeitig reducire, zeigt Vf. durch längere Fütterung mit sulpho-glykols. Blei, wonach die Magenwand schwarzen Belag zeigte; die Sulpho-Glykolsäure bei solchen Fütterungen im Harne nachzuweisen, gelang erst nach lang dauernder Zufuhr. Die daraus gezogenen Schlüsse sind nicht bewiesen. (Med. C.-Bl. 1874. 48.)

J. A. Wanklyn, Ueber die *Wirkung und den relativen Werth der Desinfectionsmittel.* Wenn wir die Ansteckungsstoffe von z. B. dem Scharlachfieber erhitzen, so zerstören wir sie. Es kann ferner kaum zweifelhaft sein, dass, wenn wir Chlorgas mit Ansteckungsstoffen in directe Berührung bringen, wir sie gleichfalls vernichten. Kochen wir sie mit Vitriolöl oder mit übermangansaurem Kali, so erhalten wir dasselbe Resultat. Tauchen wir sie in concentrirte Carbolsäure, oder behandeln wir sie mit einem Ueberschusse von Quecksilbersublimat oder arseniger Säure, so machen wir sie wahrscheinlich wirkungslos. Es ist in der That höchst wahrscheinsich, dass jede Art von Ansteckungsstoffen durch Berührung mit einem kräftigen chemischen Agens ihre Wirksamkeit verliert. Erwärmen wir dagegen nur schwach, und wenden wir das chemische Agens nur verdünnt an, so liegt kein Grund zur Annahme vor, dass wir durch Anwendung des einen oder anderen Mittels zur Zerstörung des Ansteckungsstoffes beitragen. Es besteht ein Unterschied nicht nur in dem Grade, sondern auch in der Art zwischen der Wirkung des nämlichen chemischen Agens im concentrirten und im verdünnten Zustande. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt den Rohrzucker in eine kohlige Substanz, verdünnte dagegen denselben in Dextrin und Glykose, und ertheilt ihm merkwürdigerweise die Fähigkeit, faulige Zersetzungen zu erleiden. Von sehr schwachem Bleichpulver (Chlorkalk) weiss man, dass dadurch die Entwickelung gewisser niedriger Lebensformen begünstigt wird; und Pettenkofer hat bekanntlich gefunden, dass Keime, deren Entwickelung durch Carbolsäure gehemmt war, wieder in's Leben zurückgerufen wurden, wenn man die Säure verdünnte.

Bei der praktischen Anwendung der Desinfectionsmittel ist die Thatsache, dass Verdünnung ihre Wirksamkeit vernichtet, durchgängig unberücksichtigt geblieben. Man hat oft Versuche gemacht, die Atmosphäre zu desinficiren. Als irgendwo die Rinderpest ausgebrochen war, soll man, um die Luft zu reinigen, dem Vieh in Carbolsäure getauchte Tücher an die Hörner befestigt und es so über die Aecker getrieben haben. Man braucht die Unzulänglichkeit eines solchen Verfahrens nicht besonders zu betonen; überhaupt möchte es uns kaum gelingen, aus der grossen Atmosphäre, welche unsere Felder und Strassen bedeckt, irgend etwas durch chemische Mittel zu entfernen. Aber es dürfte wahrscheinlich

nicht nutzlos sein, auch das Unpraktische der Behandlung der sehr beschränkten Atmosphäre eines Wohnhauses durch chemische Mittel besonders hervorzuheben. Gewiss werden indess sehr einfache Betrachtungen hinreichen, den letzten Zweifel an der Nutzlosigkeit des Bestrebens, verdorbene Luft zu reinigen, zu zerstreuen.

In einem amtlichen Erlasse von Professor Rolleston in Oxford wurde auch Anleitung zur Desinfection eines Zimmers mittels schwefliger Säure gegeben. So und so viel Schwefel (die Menge der Grösse des Zimmers entsprechend) sei zu verbrennen, und dabei Thüren und Fenster verschlossen zu halten; ferner wurde hervorgehoben, dass, so lange während der Operation (der Verbrennung des Schwefels) ein Mensch das Zimmer auf einen Augenblick betreten könne, die Desinfection noch nicht ganz erzielt sei. Mit anderen Worten soll das heissen, die Luft sei erst dann desinficirt, wenn man sie absolut nicht mehr einzuathmen vermöge. Dasselbe gilt sicherlich allgemein auch von anderen Agentien; kurz, wir können die Luft eines Zimmers durch chemische Mittel nicht reinigen, ohne dieselbe zugleich zu verderben (unathembar zu machen). Das Bestreben die Luft zu desinficiren, ist folglich unnütz. Dieser Ausspruch wird noch schlagend illustrirt durch gedruckte Anweisungen zum Desinficiren; so heisst es z. B. in Wilson's kleinem Aufsatze „Desinfectionsmittel und ihre Gebrauchsweise": „Das Chlorgas ist giftig und greift, im Ueberschuss eingeathmet, die Lungen an. Für ein Wohnzimmer, dessen Fenster und Kamine geschlossen sind, thue man in eine Schüssel $^1/_4$ Pfund Braunstein, setze $^1/_2$ Pinte (10 Unzenmaasse) Salzsäure hinzu, rühre um und lasse die Schüssel 6 Stunden lang im Zimmer stehen." Denken wir uns ein Zimmer von 13′ Länge, Breite und Höhe, oder von ungefähr 39 Kubikmeter Rauminhalt (und das ist kein sehr grosses Zimmer), und berechnen wir wie viel Chlor durch $^1/_4$ Pfd. Braunstein in Freiheit gesetzt wird, so erhalten wir 3 Thle. Chlor in 1000 Thln. Luft. Factisch würde aber eine solche Zimmerluft keineswegs $^3/_{1000}$ Chlor enthalten, denn die Wände sind nicht undurchdringlich, und während der 6 Stunden tauscht die innere Luft sich mit der äusseren aus, so dass die Annahme, erst auf 10000 Thle. kommen 3 Thle. Chlor, der Wahrheit näher stehen dürfte. Aber selbst ein mit derartig chlorhaltiger Luft angefülltes Zimmer eignet sich noch nicht zum Aufenthalte. Wie viel (resp. wie wenig) Chlor in einem bewohnbaren Zimmer da noch vorhanden sein kann, wird sich Jeder sagen können. Der Vf. meint, dass die Weisheit des Arztes, welcher ein Tässchen mit Chlorkalk und Salzsäure in das Zimmer seines Kranken stellt, nicht höher steht als die der Rinderpest-Commissäre mit ihren in Carbolsäure getauchten Tüchern an den Hörnern des Rindviehes.

Die Erfahrung bestätigt die Richtigkeit dieser Auslassungen; Vf. hat u. A. vernommen, dass während des deutsch-französischen Krieges die Wunden der Kranken in den Spitälern, obgleich diese von Carbolsäure-Geruch ganz durchdrungen waren, doch nicht heilen wollten. Obgleich er glaubt, dass die Reinigung von Luft, welche einmal unrein, ein hoffnungsloser Versuch ist, so folgt daraus noch keineswegs, dass Desinfectionsmittel zur Reinheit der Atmosphäre in gar keiner Beziehung ständen. Es ist klar, dass man soviel als möglich vermeiden muss, die Luft zu verunreinigen.

Durch wirksame Anwendung von Desinfectionsmitteln auf schmutzige Oberflächen werden wir die Verunreinigung der Athmosphäre unserer Wohnungen verhüten können. Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Desinfectionsmittels muss es sein, dass es antiseptisch ist: es soll Zersetzung und Fäulniss auf eine gewisse Zeitdauer verhüten. Ein gutes Desinfectionsmittel darf weder die Luft verunreinigen, noch giftig oder ätzend wirken. Es giebt eine sehr verbreitete Substanz, welcher man sich schon seit langer Zeit zur Vorbeugung der Fäulniss bedient, die nur in concentrirter Form wirkt, nicht giftig und auch kaum ätzend ist, nämlich das gewöhnliche Kochsalz, Dieses sowie dessen Analoga, Chlorcalcium und Chlormagnesium, hält Vf. für die nützlichsten allgemeinen Desinfectionsmittel. (Pharm. Journ. and Transact. **39**. 305; Pol. J. **210**. 465.)

W. H. Ransom, Ueber das *Desinficiren durch Wärme*. (Pol. J. **210**. 467.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Rammelsberg, Ueber die *Zusammensetzung der Lithionglimmer*. (Monatsber. d. Berl. Akad. 1873. 634.)

C. Rammelsberg, Ueber die Zusammensetzung der *natürlichen Tantal- und Niobverbindungen*. (Pogg. Ann, **150**. 198.)

G. vom Rath, *Mineralogische Mittheilungen:* Ueber die verschiedenen Formen der *vesuvischen Augite*. Ein Beitrag zur Kenntniss der Krystallisation des *rhombischen Schwefels; Arcanit* von Roccalmuto in Sicilien; Ueber ein ausgezeichnetes *Jordanitkrystall; Glimmerkrystalle vom Vesuv*. Ueber den angeblichen *Epidot* vom Vesuv; Ueber den *Mikrosommit;* Ueber ein neues Mineral (*Chalkomorphit*) auf einem Einschlusse in der Lava von Niedermendig; Anmerkungen: *Kalknatronfeldspath* aus einer Lava des Hochlandes von Quito; *Sanidinumrindeter Majonitkrystall* vom Vesuv. Ueber den *Asmanit im Metroriten* von Breitenbach. *Quarzstufe* aus Indien. (Pogg. Ann. 6. Erg.-Bd. 337.)

Heppner, Beschreibung des *Haller Salzberges*. (Oest. Ztschr. **21**. 389.)

Mohnike, Die Insel *Sumatra und ihre Erzeugnisse*. (N. Rep. Pharm. **22**. 693.)

Wallace, Ueber die *salzigen Absätze der indischen Seen*. Die indischen Seen scheiden Salze aus, die in ihrer Zusammensetzung beträchtliche Abweichungen zeigen: I. Dula Khar: Harte, meist braune, zuweilen grünliche Krystalle; II. Nummuk dulla: Rosenrothe Krystalle; III. Papree: Nicht krystallinischer Absatz; IV. Bhoskee: Grauer erdiger Absatz.

Löslicher Theil.	I.	II.	III.	IV.
Kohlens. Natron (wasserfrei)	65,26	7,24	35,61	24,64
Ueberschüssige Kohlens.	7,35	0,54	3,75	2,25
Kohlens. Kali	0,27	—	0,13	—
Chlornatrium	0,60	86,68	39,21	20,17
Chlormagnesium	0,67	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Kalk	Spur	Spur	Spur	Spur
Thonerde u. phosphors. Kalk	0,50	0,60	0,50	0,30
$CaO + CO_2$, $MgO + CO_2$, Fe_2O_3, Al_2O_3 } Kieselerde	1,80	1,13	3,95	15,71 / 14,45
Organische Materie	0,35	0,23	0,80	2,35
Krystallwasser	23,20	3,60	16,05	20,13
	100,00	100,00	100,00	100,00

(Pol. J. **210**. 477.)

7. Analytische Chemie.

G. Krell, Ueber die Ermittelung des *Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeiste*. Versuche, zu einer möglichst einfachen dem genannten Zwecke genügenden Methode zu gelangen, haben dem Vf. das Resultat gegeben, dass die Umsetzung des Holzgeistes in Jodmethyl am geeignetsten ist, über den Gehalt an Methylalkohol Aufschluss zu geben. Man wendet hierzu nicht Jod und Phosphor, sondern Phosphordijodid an und verfährt, wie folgt. In ein Glaskölbchen von ca. 100 Grm. Inhalt giebt man 30 Grm. trocknes Phosphordijodid (PJ_2) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein kleines 5 C.-C. fassendes Tropfgefäss, die andere Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient, mit einer guten Kühlvorrichtung umgeben, als Rückflusskühler und später bei geringer Neigung des Kölbchens als Abflusskühler. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 C.-C. des zu untersuchenden Holzgeistes von der Temperatur von 15° C. und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphordijodid fliessen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Min. lang mit kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Apparat einige Neigung, genügend, um das Destillat ausfliessen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen das Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden. Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 C.-C. und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 C.-C. mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohre durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise das Wasser zum Ausspülen des Rohres zusetzen. Das in der Vorlage so gesammelte Jodmethyl wird mit dem Wasser geschüttelt und dann die Quantität desselben bei einer Temperatur von 15° C. abgelesen. 5 C.-C. absoluter, chemisch reiner Methylalkohol (aus Benzoesäuremethyläther hergestellt) gab 7,19 C.-C. Jodmethyl, welche Quantität auch annähernd der theoretischen Ausbeute an Jodmethyl entspricht. Durch Vergleichung der bei den Proben erhaltenen Quantitäten Jodmethyl lässt sich der Procentgehalt des fraglichen Holzgeistes an Methylalkohol durch einfache Proportion berechnen, oder aber, wenn man den Raum von 7,19 C.-C. der Vorlage in 100 Thle. getheilt hat, direct ablesen.

Die hauptsächlichste Verunreinigung des Methylalkohols, das Aceton, giebt keine dem Jodmethyl ähnlichen Körper, wohl aber der ebenfalls im Holzgeiste vorkommende Essigsäuremethyläther, wodurch die Prüfungsmethode allerdings beeinflusst wird. Wenn man diese aber nur zur Werthbestimmung des Holzgeistes für die Benutzung zur Fabrication der Methylfarben in Anwendung bringt u. da die Methylgruppe des genannten Aethers ebenfalls zur Methylirung des Anilins beiträgt, so kann in den meisten Fällen diese Fehlerquelle unberücksichtigt bleiben. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1310).

Hilger, Ueber *quantitative Jodbestimmungen im Urin*. Nach des Vfs. Untersuchungen giebt die bekannte Methode zur quantitativen Bestimmung des Jodes im Urin von Kersting constant zu geringe Resultate. Als zweckmässige und einfache Methode der quantitativen Jodbestimmung empfiehlt sich nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen die folgende:

40 C.-C. des jodhaltigen Harnes werden mit 20 C.-C. der Barytmischung (bei Harnstoffbestimmungen verwandt) versetzt zur Abscheidung der Phosphate und der Schwefelsäure, hierauf filtrirt, das Filtrat stark angesäuert mittels Salzsäure, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und hierauf mittels titrirter Palladiumchlorürlösung die Jodmenge festgestellt. Als Titrirflüssigkeit wurde eine Chlorpalladiumlösung verwandt, von welcher 10 C.-C. 0,0119 Jod entsprachen. Die Titerstellung der Palladiumlösung geschah mittels einer Jodkaliumlösung, von welcher 1 C.-C. 1 Milligrm. Jod anzeigt, bereitet durch Auflösen von 1,308 Grm. geglühtem reinen Jodkalium* in einem Liter Wasser. Die Titration selbst gelingt sehr sicher und rasch, wenn man 10 oder 20 C.-C. Palladiumlösung abmisst, in einem Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel im Wasserbade erhitzt und von dem, wie oben angegeben, vorbereiteten Harne so lange zusetzt, bis alles Palladiumjodür gefällt ist. Heftiges Umschütteln der Mischung beschleunigt sehr die Abscheidung; kleine Proben, von Zeit zu Zeit abfiltrirt, mit einigen Tropfen Harns versetzt, zeigen beim Erhitzen bei einer stattfindenden neuen Trübung oder beim Klarbleiben, ob die Reaction beendet ist oder nicht. Die zahlreichen Proben, welche angestellt wurden, liessen erkennen, dass das Ende der Reaction mit dem Momente zusammenfällt, bei welchem die Abscheidung des Jodpalladiums in deutlichen Flocken beginnt, wenn die Flüssigkeit stets im Sieden erhalten wird. So umständlich und zeitraubend diese Filtration erscheint, so schnell überzeugt man sich in der Praxis, dass mit grosser Sicherheit und rasch bei einiger Uebung gute Resultate erhalten werden. — Es bedarf daher bei Anwendung dieser Methode nur der Beseitigung der Schwefelsäure und Phosphorsäure aus dem Harne, welche sich, wovon sich Hilger wiederholt überzeugte, sofort mit dem Palladiumchlorür umsetzen und in Folge dessen die Resultate ungenau machen. Die Gegenwart der übrigen organischen und anorganischen Normalbestandtheile des Harnes ist ohne allen Einfluss. Zum Schluss theilt Vf. einige analytische Belege mit, welche die Brauchbarkeit der Methode documentiren. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 342.)

8. Technische Chemie.

G. Feichtinger, Ueber die *Verwendung des Wasserglases in der Bautechnik*. Nachdem in jüngster Zeit in München Versuche mit Wasserglasanstrichen gemacht wurden, die äusserst befriedigend ausgefallen sind, möchte Vf. die Bautechniker neuerdings auf diesen Gegenstand aufmerksam machen. In dem Kaiserhofe in der k. Residenz in München wurde vor vielen Jahren zur Probe ein grosses Stück einer Wandfläche stereochromisch übermalt, und da dieses Stück sich sehr gut erhielt, so entschloss man sich, sämmtliche Wände des Kaiserhofes in gleicher Weise zu behandeln; zur Zeit ist ein grosser Theil davon schon fertig. Das hierbei zur Anwendung kommende Wasserglas und die mit Wasserglaslösung angerührten Farben wurden aus einer Wiener Fabrik bezogen. Vf. hat dieselben auf ihre Zusammensetzung untersucht und theilt über diesen Gegenstand Folgendes mit. Die Wasserglaslösung, welche zum Verdünnen der Wasserglas-Farben verwendet wird, hatte ein spec. Gewicht = 1,120, war weisslich trübe und setzte bei ruhigem Stehen einen Bodensatz von kohlens. Kalk ab. Sie hinterliess beim Eindampfen 14,54 p. c. festen Rückstand, bestehend aus 9,18 Kiesels., 3,56 Kali, 1,14 Natron (beide an Kiesels. gebunden), 0,37 schwefels. Kali, 0,29 kohlens. Kalk; oder wenn man den Gehalt an schwefels. Kali und kohlens. Kalk unberücksichtigt lässt, 66,14 Kiesels., 25,64 Kali und 8,22 Natron. Ein Wasserglas von dieser Zusammensetzung kann erhalten werden durch Zusammenschmelzen von 5 Gewichtsthln. Kieselsäure (Quarzsand), 3 Gewichtsthln. Pottasche und 1 Gewichtsthl. Soda. Der Gehalt an kohlens. Kalk in der Wasserglaslösung scheint aber darauf hinzuweisen, dass dasselbe auf nassem Wege, durch Kochen einer natronhaltigen Kalilauge mit Infusorienerde, bereitet wurde.

Die mit Wasserglaslösung angeriebenen Farben, welche beim Bemalen des Kaiserhofes verwendet wurden, waren von dicker Consistenz, ungefähr wie die mit Oel angeriebenen Farben für die Oelmalerei im Handel vorkommen. Durch Verdünnen derselben mit Wasser und Filtriren trennte Vf. die Wasserglaslösung von den Farben. Das Wasserglas hatte folgende Zusammensetzung: 49,21 Kiesels., 37,10 Kali, 8,70 (beide an Kiesels. geb.) und 4,99 schwefels. Kali und Chlornatrium. Nach Abzug des schwefels. Kalis und des Chlornatriums berechnet sich für dieses Wasserglas folgende procentische Zusammensetzung: 51,79 Kiesels., 39,05 Kali, 9,16 Natron. Ein Wasserglas von dieser Zusammensetzung kann erhalten werden durch Zusammenschmelzen von 4 Gewichtsthln. Quarzsand, 4 Gewichtstheilen Pottasche und 1 Gewichtsthl. Soda, oder auch durch Auflösen von Infusorienerde in natronhaltiger Kalilauge von entsprechendem Gehalte.

Wenn man die Zusammensetzung beider Wasserglassorten vergleicht, so bemerkt man, dass das Wasserglas, womit die Farben bereits angerührt sind, weniger Kiesels. und mehr

*Beim Glühen von Jodkalium bildet sich etwas jodsaures Kali. Siehe Ztschr. analyt. Chem. **9**. 362 (N.).

Alkalien enthält, als dasjenige, welches zum Verdünnen der Farben verwendet wird. Vf. glaubt, dass dies absichtlich so ist, und zwar aus dem Grunde, damit das den Farben zugesetzte Wasserglas nicht so rasch durch die Einwirkung der Kohlens. der Luft zersetzt, und daraus Kiesels. gallertartig abgeschieden wird. Ganz kann übrigens bei diesen Farben auch durch das alkalireichere Wasserglas die Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure bei längerem Stehenlassen an der Luft nicht verhütet werden; aber es tritt erst nach einigen Tagen ein. Es ist daher nothwendig, wenn man die mit Wasserglaslösung angemachten Farben aufbewahren will, die Luft von denselben vollständig abzuhalten.

Die Farben, welche beim Bemalen des Kaiserhofes Verwendung fanden, waren Weiss, Hellgelb, Rothbraun, Dunkelbraun und Schwarz; durch Vermischen derselben wurden noch weitere Nüancen erhalten. Die Zusammensetzung dieser Farben, das Wasserglas durch Auswaschen vollkommen entfernt, war:

	Weiss I		Hellgelb	Rothbr.	Dunkelbr.
Zinkoxyd	35,78	Wasser	4,09	6,61	0,94
Schwerspath	64,22	Eisenoxyd	23,23	42.80	36,20
	II	Kohlens. Kalk	32,90	17,50	21,78
Zinkoxyd	27,19	Kohlens. Magnesia	18,00	10,50	10,14
Schwerspath	72,81	Thon und Sand	21,70	22,56	30,94

Die drei letzten Farben sind demnach kalkhaltige Ocker. Die schwarze Farbe bestand aus einem Gemenge von Braunstein mit Kienruss.

Diese Farben, welche, wie erwähnt, mit einer Wasserglaslösung angerührt waren, wurden vor ihrer Anwendung zum Malen mit Wasserglaslösung so weit verdünnt, dass sie mittels eines gewöhnlichen Pinsels aufgetragen werden konnten. Der Grund, auf welchen gemalt wurde, war gewöhnlicher Kalkmörtel. Hierbei ist nun Folgendes zu berücksichtigen: Der Verputz auf einer Mauerwand muss gut und sorgfältig hergestellt werden; er muss sehr einsaugend und mit dem Gesteine der Mauer fest verbunden sein. Die Wasserglasfarben dürfen nur aufgetragen werden, wenn das Mauerwerk gut ausgetrocknet ist; der Bewurf darf nicht frisch, sondern soll schon längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen sein, weil der Aetzkalk das Wasserglas zu rasch zersetzt; es eignet sich daher hierzu in hohem Grade eine alte Kalkwand; vor dem Malen muss man die Wand zuerst mit der Wasserglaslösung tränken; es muss reines oder mit wenig Natron versetztes Kali-Wasserglas angewendet werden, indem das Natron-Wasserglas starke Auswitterungen verursacht. Selbstverständlich können auch andere Farben wie die oben angegebenen angewendet werden, doch nicht alle; das Bleiweiss z. B. gerinnt schnell mit dem Wasserglase; ebenso ist Zinnober zu verwerfen, weil er im Lichte braun und zuletzt schwarz wird; organische Farbstoffe müssen gänzlich ausgeschlossen bleiben, weil sie früher oder später verbleichen.

Die Wasserglasfarben können überall mit Vortheil angewendet werden, wo es sich nur um einen einfachen Anstrich, sei es im Aeusseren oder Inneren der Häuser, handelt; das Malen hiermit hat keine Schwierigkeiten; es ist ebenso leicht auszuführen, wie ein Kalk-, Oel- oder Leimanstrich; auch kommt ein Wasserglas-Anstrich nicht höher zu stehen und ist jedenfalls billiger als ein Oelanstrich; bei richtiger Ausführung haften die Farben viel fester, und es besitzt daher ein Wasserglasanstrich eine viel grössere Dauer; dazu kommt noch, dass man eine damit bemalte Wand von dem anhängenden Schmutze leicht durch Waschen mittels eines Schwammes reinigen kann.

Stereochromische Anstriche lassen sich aber nicht blos auf gewöhnlichem Kalkverputze, sondern auch bei Neubauten aus Ziegel- oder Sandsteinen ohne Verputz verwenden; namentlich sind leicht verwitternde Sandsteine dadurch besser geschützt als durch irgend ein anderes Mittel.

In neuester Zeit wird auch von der Gesellschaft, welche die Zinkgruben Vieille Montagne bei Aachen ausbeutet, eine Wasserglaslösung unter dem Namen Silicat und eine gelblichweisse Farbe für Anstriche an Häusern etc. in den Handel gebracht. Die gelblichweisse Farbe besteht aus Zinkoxyd 52,70, Eisenoxyd 3,25, kohlens. Kalk 22,12, Sand 21,85 und scheint nichts anderes zu sein als natürlicher Galmei, mit dem ihn begleitenden Gesteine gemahlen und so weit erhitzt, dass nur das kohlensaure Zinkoxyd seine Kohlensäure verliert, nicht aber der kohlensaure Kalk. Die Wasserglaslösung (Silicat) hinterliess beim Verdampfen 27,2 p. c. festen Rückstand; die procentische Zusammensetzung desselben war nach Abzug des Gehaltes an schwefelsaurem Kali: Kieselsäure 67,05, Kali 29,40, Natron 3,52. Dieses Wasserglas stimmt also in der Zusammensetzung ziemlich mit dem überein, welches beim Bemalen des Kaiserhofes in München zum Vermischen der Wasserglasfarben angewendet wird. (Pol. J. 210. 440.)

Danks' *rotirende Puddelöfen* sind im Clevelanddistricte (England) in grösserer Zahl im Gange u. werden auch in Staffordshire gebaut. 12 solcher Ofen leisten hinsichtlich der Production dasselbe, wie 50 gewöhnl. Puddelöfen bei etwa gleichen Anlagekosten, besserer Eisen

qualität und Ersparungen von 1—1½ Thlr. pro Centner. Für 2 rotirende Oefen sind 3 Arbeiter erforderlich, welche die Bedienung schnell erlernen. (B.- u. Hüttenmänn. Z. **32.** 447.)

Thielemann, Ueber *Krigar's Cupolofen.* Derselbe zeichnet sich vor den gewöhnlichen Cupolöfen dadurch aus, dass er immer flüssiges und reines Eisen giebt, das Roheisen beim Umschmelzen wenig verändert, an Brennmaterial spart, ein einfaches und bequemes Manipuliren gestattet, dauerhaft ist und eine bequeme Entfernung der Schlacken während des Betriebes zulässt. (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 447.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Schluss: Silber, Blei, Salz, Sonstiges. (B.- u. Hüttenmänn. Z. **32.** 431.)

E. F. Loiseau's, Maschine zur *Umwandlung der Anthracitstaubkohle in künstliches Brennmaterial.* (Pol. J. **210.** 437.)

Production *von Steinkohlen, Braunkohlen und Eisenerzen im J. 1872.* (Oestr. Ztschr. **21.** 383.)

G. Ringel, *Einfluss des Aschengehaltes der Coakes auf den Hohofenbetrieb.* (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 447.

A. Pernolet, Ueber die *Aufbereitung und Vercoakung der Steinkohle.* (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 443.)

G. Schneider, Geschichte der *oberschlesischen Zinkindustrie und Zinkproduction der Welt.* (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 433.)

Garman u. Siegfried, Ueber das *Härten des Stahles.* Man erhitzt den Stahl bis zur Kirschrothgluth in einem ganz reinen Schmiedefeuer und bedeckt ihn dann mit Chlornatrium. In diesem Zustande bearbeitet man ihn so lange, bis er hinsichtlich seiner Form ganz vollendet ist. Hierauf wendet man statt des Salzes eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Chlornatrium, Kupfervitriol, Salmiak und Soda, mit einem halben Gewichtstheile Salpeter vermengt, an. Man erhitzt den Stahl unter Bedeckung mit dieser Mischung abwechselnd mit darauf folgendem Hämmern, bis er durch und durch raffinirt und in seiner Form vollendet ist. Dann bringt man ihn wieder ins Feuer, erhitzt ihn langsam bis zur Kirschrothgluth und taucht ihn in ein Bad von folgender Mischung: 1 Gallon Regenwasser, 1½ Unzen Alaun, 1½ Unzen Soda, 1½ Unzen schwefels. Kupferoxyd, 1 Unze Kalisalpeter und 6 Unzen Chlornatrium. (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 438.)

O. H. Hahn, Ueber das *Bleischmelzen in Nevada u. Utah.* (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 449.)

E. Fonseca, Die *Amalgamation in Chili.* (Oest. Ztschr. **21.** 606.)

Volger, Ueber die neuesten *Fortschritte in der Galvanoplastik,* besonders der *Eisengalvanoplastik.* (N. Rep. Pharm. **22.** 673.)

Bablon, *Löthen des Aluminiums.* Das Metall wird galvanisch mit einer dünnen Schicht Kupfer bedeckt, welche dann als Befestigungspunkt für das Löthkorn dient. Einer starken Ziehkraft dürfte diese Verbindung wohl nicht widerstehen, weil das galvanische Kupfer dem Aluminium nur schwach adhärirt; aber wenn die Stücke nur Druckkräfte oder Querziehungen zu bestehen haben, so leistet das Verfahren gute Dienste. (Bull. soc. chim. Par. **20.** 317.)

W. C. Röntgen, Ueber das *Löthen von platinirten Gläsern.* Das Platinglas wird, nachdem es gut gereinigt ist, ein wenig erwärmt, mit dem Flussmittel (Chlorzink) bestrichen und dann mit dem Löthkolben verzinnt. In diesem Zustande ist es geeignet, mit jedem Metall zusammengelöthet zu werden. Bekanntlich haftet der Platinüberzug ungemein fest am Glase und es gelingt wirklich nicht, ein gut angelöthetes Stück Metall abzureissen, ohne zugleich das Glas zu zerstören. Das Verfahren wird in manchen Fällen dem gebräuchlichen Kitten mit Siegellack, Mennige oder Gyps vorzuziehen sein, besonders da, wo die Stücke hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Um das Platin von den vom Loth freigehaltenen Stellen zu entfernen, benutzt man ein Stück Filtrirpapier mit einem Tropfen verdünnter Flusssäure und streicht rasch über das Metall, wodurch es sich sofort ablöst, ohne sichtbare Beschädigung der polirten Oberfläche. (Pogg. Ann. **150.** 331.)

F. A. Flückiger, Die *Harzgewinnung* im badischen Schwarzwalde. (N. Rep. Pharm. **22.** 686.)

Burkart, Die neuesten *Versuche mit Lithofracteur* in Belgien. Mehrere Lithofracteur-Patronen wurden auf Kohlenfeuer gelegt und verbrannten ohne Explosion. Sodann wurden einige Patronen auf einem Holzklotz placirt und sowohl mit einem Scheit Holz, als auch mit einer eisernen Stange zerschlagen, ohne dass eine Explosion erfolgte. Hierauf wurde ein 5pfündiges mit Lithofracteur gefülltes Kistchen auf ein auf den Felsboden gelegtes Brett gestellt und eine 20 Pfd. schwere Eisenmasse aus einer Höhe von 12 Met. darauf fallen gelassen, wobei, ebenso wie bei der Wiederholung des gleichen Versuches, die Lithofracteur-Patronen nur zerquetscht und umhergestreut wurden. Die Sprengversuche, welche ausserdem noch angestellt wurden, gaben gute Resultate. (B.- u. Hüttenm. Z. **32.** 436.)

Burkart, Ueber Rossiter W. Raymond's Darstellung des *Berg- und Hüttenwerksbetriebes auf dem Westabhange des Felsengebirges* im J. 1871. Forts. und Schluss: Die ökonomischen Resultate der Zugutemachung von Gold- und Silbererzen durch den Schmelsprocess; die Amalgamation von Golderzen; die Verwendung von Chemikalien bei der Pfannen-

Amalgamation von Silbererzen. Die Zugutemachung von Gediegen-Silber in Chihuahua; die Zugutemachung von Silbererzen in Chile; der metallurgische Werth der Braunkohle des Westens; die Zugutemachung des natürlichen Schwefels; das Berggesetz; Nordamerikanische Schulen für Bergbau und Hüttenwesen; die Burleigh-Bohrmaschine; Stapff's continuirliches Setzsieb; Transport vermittelst Drahtseilen; Elektricität und Felsgesteine; die Gold- und Silber- (Bullion) Production. (B.- u. Hüttenm. Z. **32**. 429. 441.)

C. Scheibler, Ueber den *Einfluss des Rübengummis (der Arabinsäure) auf die Praxis der Rübenzucker-Fabrication*. Die Metaarabinsäure (vergl. C.-Bl. 1873. 552) kommt unter normalen Verhältnissen in dem Marke reifer u. gesunder Rüben wahrscheinlich vollständig in unlöslicher Form vor; in alterirten Rüben aber ist sie in der löslichen Form vorhanden und auch in der unlöslichen Form verflüssigt sie sich unter Einwirkung alkalisch reagirender Flüssigkeiten. Hierdurch erklärt sich die mit Nachtheilen verbundene Eigenthümlichkeit gewisser Saftgewinnungsmethoden, durch welche man Säfte, die reich an Markfasern sind, erhält. Ferner ergeben sich daraus mancherlei Fingerzeige, welche bei der Saftgewinnung zu nützlichen Methoden führen werden, und deren sich die Technik hoffentlich bald bemeistern wird. Auf die vom Vf. hierzu gemachten Vorschläge sei hiermit verwiesen. (Pol. Journ. **210**. 452.)

A. Rosenstiehl, Ueber die Benutzung des atmosphärischen Druckes zum *Durchsieben der Farben für den Zeugdruck*. (Pol. J. **210**. 446.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Chemikalien und Droguen, von Gehe u. Co. Unter den Metallen hat das *Nickel* eine bedeutende Rolle eingenommen, seitdem bestimmt ist, dass daraus die neuen deutschen Reichs-Scheidemünzen geprägt werden sollen. Ob der Bedarf hierfür bereits gedeckt, oder wie weit dies der Fall ist, ist nicht bekannt; jedenfalls sind schon ansehnliche Ankäufe hierfür gemacht worden, denn der Preis hat sich ziemlich rasch von etwa 4 Thlr. pro Kilogrm. auf über 10 Thlr. gehoben. Die derartige Verwendung, und wenn sie die Höhe von 750000 Kil. erreicht, welches Quantums die deutsche Reichsregierung für die nächsten 5 Jahre bedürfen soll, ist aber grösstentheils vorübergehend, da für spätere regelmässige Ausprägungen von den verschiedenen Ländern, welche Nickelmünzen führen, nur 100000 bis 125000 Kil. Nickel gebraucht werden sollen. Dem entgegen steht die bisherige jährliche Production, die für Schweden und Brasilien mit ca. 250000 Kil. angegeben wird, und in Deutschland, abgesehen von der in mehreren anderen Gegenden, in Sachsen auf den Blaufarbenwerken Oberschlema und Pfannenstiel ca. 50000 Kil. beträgt. Die Verwendung, welche das Nickel sonst noch findet, zur Neusilberfabrication, zu chirurgischen Instrumenten, zu Luxusartikeln etc., absorbirt ebenfalls ansehnliche Mengen; neu ist aber die bei den in der Wiener Weltausstellung ausgestellten Maschinen wiederholt vorgekommene Anwendung von Nickel für Achsen und andere Maschinentheile, über welche sich alle Fachmänner in befriedigendster Weise ausgesprochen haben. Die Eigenschaft des Nickelmetalles, nicht zu oxydiren, und seine Härte sprechen allerdings sehr zu Gunsten derartiger Anwendungen. Jedenfalls hat hiernach Nickel eine bedeutende Zukunft und es bleibt fraglich, ob immer genügende Mengen zu beschaffen sein werden. Der bedeutende Nutzen, welcher aber jetzt den Nickelproducenten bleibt (man veranschlagt die Gewinnungskosten auf nur 4 Thlr. pro Kilogrm.) wird neue Quellen und noch bessere Ausbeutung der vorhandenen aufsuchen lassen. — Ueber die Lage des Artikels *Quecksilber* ist wenig Neues zu berichten. Von 14 £ pro Flasche Anfang April ging der Preis vorübergehend auf 13 £ 10 sh. zurück, um von Rothschild im Mai trotz mehrerer Zufuhren wieder auf 14 £ erhöht zu werden. Um diese Ziffer herum hielt sich der Preis bis gegen Ende Juni, wo der Genannte plötzlich bei einem Vorrathe von 12000 Flaschen nicht mehr abgeben wollte, um dann 14 £ 10 sh. zu nehmen. Dasselbe Manöver wiederholte sich im Juli mit einem Preisaufschlage auf 15 £, und sobald R. wieder einmal erklärte, nichts abgeben zu wollen, musste man der zweiten Hand 15 £ 10 sh. bezahlen, was neuerlich aber auch des „Barons" Forderung geworden ist. Bei einer derartigen Unsicherheit, in Verbindung mit abnorm hohen Preisen, nimmt es nicht Wunder, dass Jeder sich auf den Ankauf des Nöthigsten beschränkte, da selbst dabei noch ein Verlust durch plötzlichen Rückgang des Preises zu befürchten ist. Einen solchen eintreten zu lassen, liegt lediglich in R's. Hand, welcher zur Zeit vollständig ohne Concurrenz ist und der, so lange die spanischen Wirren andauern, den bedeutenden Gewinn, welcher ihm bei den derzeitigen enormen Preisen bleiben muss, ohne Zweifel ferner mitnehmen wird. — Die Unbeständigkeit der den Quecksilberpreisen entsprechenden ausserordentlich hohen Notirungen für Zinnober hatten Stockungen im Absuge desselben zur Folge; einige Gewerbszweige, wie die Tapetenfabrication und Stubenmalerei, nehmen auch bereits wieder Chromroth und die Lackfarben organischen Ursprunges zur Aushülfe. — Hier wollen wir noch die Notiz anschliessen, dass die Zündholzfabrication sich neuerdings statt des bisher gebrauchten Schlämmungspulvers von geschmolzenem Antimonsulphür des auf gleichem Wege erhaltenen Pulvers des Borneo-Erzes bedient; da dieses letztere indessen dichter ist als das erstere Product, so ist es minder ökonomisch in der

Verwendung und wird sich der quantitative Mehrverbrauch mit der Preisdifferenz wohl ausgleichen.

An Alkali, d. h. in der Sprache der englischen Zollstatistik Soda und Chlorkalk, hat die Einfuhr aus England wieder zugenommen. Wie die Ausfuhr aus Grossbritannien an Alkali in den ersten Hälften der letzten drei Jahre nach Deutschland, Frankreich und Russland sich gestaltet hat, zeigt folgende Zusammenstellung:

1. Jan. bis	Deutschland		Frankreich		Russland	
30. Juni	Quant.	Diff.	Quant.	Diff.	Quant.	Diff.
1871	259423 Cwt.		107731 Cwt.		120479 Cwt.	
1872	302559 „	+ 16,6 p. c.	67523 „	— 37,3 p. c.	114036 „	— 5,3 p. c.
1873	370775 „	+ 22,5 p. c.	17532 „	— 74 p. c.	112270 „	— 1,5 p. c.
1871	90073 £		30729 £		64785 £	
1872	139589 „	+ 54,9 p. c.	29455 „	— 4,1 p. c.	72709 „	+ 12,3 p. c.
1873	191564 „	+ 37,3 p. c.	13764 „	— 53,3 p. c.	88671 „	+ 22 p. c.

Die Ausfuhr nach Deutschland hat sich also gegen 1872 dem Gewichte nach um ca. 22,5 p. c., dem Werthe nach um ca. 37,3 p. c. gesteigert, während der Export nach Russland sich beinahe gleich blieb, und der nach Frankreich eine stetige und bedeutende Abnahme zeigt. Diese letztere dürfte in der Hauptsache ihre Erklärung in der schutzzöllnerischen Abschliessung dieses Staats nach aussen finden, wenn sie auch immerhin zum Theil auf vorheriger Ueberladung aus Ueberspeculation beruhen mag. Die Wahrnehmung, dass die Ausfuhr nach Russland im ersten Semester von 1872 zwar um ca. 5,3 p. c., von 1873 um ca 1,5 p. c. an Quantität abgenommen hat, bei gleichzeitiger Zunahme der Werthhöhen um 12,3 p. c., und resp. 22 p. c., documentirt in Gemeinschaft mit der ferneren Thatsache, dass die quantitative Zunahme der Alkali-Ausfuhr nach Deutschland um 22,5 p. c., mit einer solchen des Werthbetrages um 37,3 p. c. verbunden war, zugleich das Verhältniss, nach dem die Werthe der Alkalien in dieser Periode aufs Neue durchschnittliche Erhöhungen erfahren.

Doppeltkohlensaures Natron war in grosser Frage und der Preis schwankte nur wenig, da dieses Präparat einen regelmässigen Abzug nach Amerika hat, wo es mit Salzsäure in der Brodbäckerei an Stelle des Sauerteiges immer ausgedehntere Verwendung findet.

Der inländische Verbrauch in *Pottasche* concentrirt sich mehr und mehr auf die deutsche Pottasche, welche aus den in Stassfurt befindlichen Bergwerken in ungeheurer Menge gewonnenen und zur höchsten Bedeutung für die chemische Industrie, wie für die Landwirthschaft gelangten Chlorkalium bereitet wird. Unsere deutsche Prima-Pottasche zeigt 90—92 p. c., wogegen die Secunda 85—86 p. c. hat und dafür 1 Thlr. pro Ctr. billiger erlassen wird als erstere. Die russische Kasan-Pottasche ebenso wie die Melassenasche sind wegen minderer Güte in ihrem Werthe sehr gedrückt und finden nur schwächeren Abzug. Die illyrische Pottasche tritt dagegen wegen zu hoher Preise in den gewerblichen Verwendungen mehr und mehr zurück und wird meist nur noch wegen ihrer Reinheit von den chemischen Laboratorien bevorzugt.

Der bisher von den grossen englischen Fabrikanten monopolisirte *Borax* hat plötzlich in dem californischen Product einen gefährlichen Concurrenten erhalten. Dieser letztere soll in Nevada in so ungeheuren Mengen und in so reinem, nur Umkrystallisation bedürfendem Zustande gefunden werden, dass nicht abzusehen ist, welchen geringen Werth der Artikel Borax künftig noch einnehmen wird. Zu berücksichtigen ist dabei freilich, dass die Waare von Nevada bis zu den Verschiffungshäfen eine lange und kostspielige Reise zurückzulegen hat. Der zuerst an den Londoner Markt gebrachte, als californischer passirende Nevada-Borax, in bequemer 1 Centner-Kisten-Packung, wurde als 99½ p. c. haltend bezeichnet, hatte aber ein minder vortheilhaftes Aussehen als das englische Fabricat, welches nach einigem Zögern zunächst um 10 sh. pro Cwt. von den bisherigen Monopolisten herabgesetzt wurde. Hierauf folgte eine Preisermässigung der amerikanischen Waare, vorerst indess nur um ca. 1 sh., dann um 5 sh., wobei das bessere englische Fabricat den Vorzug verdient. Da die bisher zur Boraxfabrication nach Neuyork gewanderten grossen Mengen Borsäure (627963 Pfd. vom 1. Jan. bis 20. Aug. a. c.) den englischen Contrahenten auf der Hand bleiben werden, so dürfte dies dieselben dahin stimmen, auch noch zu billigeren Preisen die Fabrication nicht aufzugeben.

Das für den deutschen und englischen Handel so wichtige Gesetz über das peruanische *Salpeter*-Monopol ist vom peruanischen Ministerrath zum Beschluss erhoben worden und soll mit dem 1. Septbr. 1873 in Kraft treten. Von diesem Tage an zahlt die Verwaltung des Monopols für jeden Centner Salpeter netto, der in Säcken verpackt an die Einschiffangsplätze von Iquique, Pisagua, Mejillones, Janin, Patillos und Molle gebracht wird, den Producenten 2 Soles 40 Centaros, wenn sein Gehalt 95 p. c. beträgt. Die Preise, welche für geringeren wie für besseren Salpeter bezahlt werden, sind durch gewisse Bestimmungen geregelt, wobei jedoch zugleich festgesetzt worden ist, dass eine Waare von weniger als 90 p. c nicht angenommen wird, ebensowenig ein Salpeter von mehr als 6 p. c. Feuchtigkeit. Das Salpeter-Quantum, welches die Verwaltung für die Zeit vom 1. Septbr. 1873 bis 31. Aug. 1874 kaufen wird, ist auf 4½ Millionen Ctr. normirt, und um die jedem Producenten abzukaufende Salpetermenge nach billigem Verhältnisse der respectiven Productions-

fähigkeit zu regeln, wird eine aus 5 Producenten bestehende Commission ernannt, gegen deren Entscheidung die Producenten, welche sich benachtheiligt fühlen sollten, Berufung bei einer zweiten Commission, die aus dem Präfecten von Tarapaca, dem Vorsteher des Zollamts von Iquique und nöthigenfalls noch einer dritten Person bestehen soll, anzumelden haben würden, um so eine Einigung zu erzielen. Weitere wesentliche Bestimmung des gedachten Gesetzes ist, dass der Verkaufspreis für die ersten drei Monate 2 Soles 65 Cents pro Ctr. netto bei einem Gehalte von 95 p. c. sein soll, und darnach im Verhältnisse bei den übrigen Gehaltsätzen. d. h. mit einem Gewinne für den Staat von 25 Cents für jeden Ctr., dass in den folgenden drei Monaten der Verkaufspreis auf 2 Soles 75 Cents steigt (also mit 35 Cents Gewinn), und dass der Salpeter-Verkaufspreis für die letzten sechs Monate 60 Tage vorher bekannt gemacht wird und in jedem Falle höher sein soll als die früheren. Die Producenten können ihre Salpeterquoten auch selbst exportiren, ohne sie der Verwaltung zu übergeben, zahlen derselben jedoch dann die Differenz zwischen 2 Soles 40 Cents und den für den Verkauf festgesetzten Preisen, mit Ablass von 10 Cents für jeden Ctr., d. h. also eine Differenz von 15 Cents im ersten Quartale und 25 Cents im zweiten Quartale. Eine fernere Bestimmung, welche die jährliche Salpeterfabrication von 9 Mill. Ctr. auf die Hälfte beschränkt, muss von sehr bedeutendem Einflusse auf den Preis des rohen Chili-, richtiger peruanischen Salpeters werden, und in Verbindung damit auf die Kosten des raffinirten Natron- und Kali-Salpeters.

Jod. Angeblicher Mangel an Rohmaterial, unterstützt durch den Umstand, dass eine grössere französische Fabrik (Tissier) wegen Erbschaftsauseinandersetzung momentan still liegt, hat bei anhaltendem Fortgange des Verbrauches für Arzneizwecke es dem Hauptfaiseur in Jod, Mr. Patterson in Glasgow, möglich gemacht, abermals eine ansehnliche Reprise des Jodpreises zu versuchen und während der Sommermonate seine Forderung auf 1 sh. 6 d. pro Oz. zu spannen, während doch von zweiter Hand immer zu 1 sh. 5 d. bis 1 sh. $5^1/_2$ d. willig abgegeben wurde. Der Abzug muss aber hierzu wohl nur gering gewesen sein, denn am 9. Sept. wurde die Ermässigung des Preises auf 1 sh. 3 d. telegraphirt mit der Angabe, dass der Vorrath klein sei. Gehe u. Co. constatiren, dass die Nachfrage in den letzten Monaten eine mindere war, auch ist bekannt, dass sehr bedeutende Zufuhren von chilenischem Jodkupfer existiren, die allerdings in festen Händen sind und den Preisoperationen Mr. Patterson's sich anschliessen. Würde sich nun weiter bewahrheiten, dass das Brom-Aethyl das Jod-Aethyl in der Farbenfabrication zu ersetzen im Stande ist, so sollten wohl mit Rücksicht auf die im Gang befindliche Kelp-Ernte die Preise noch in stärkeres Weichen kommen. Jedenfalls wird der wiederholt mit so viel Willkür erhöht wordene Artikel mit Misstrauen angesehen und auch die gedachte neueste Ermässigung wird für unzureichend gehalten.

Die Lagerstätten der *Bromsalze* in der Natur haben sich abermals um eine sehr ausgedehnte vermehrt. Auf der Wiener Weltausstellung wird von anglo-ostindischen Ingenieuren ein ähnliches am Fusse des Himalaya entdecktes Vorkommen von bromhaltigen Alkalisalzen ausgestellt, wie solche bei Stassfurt gefunden werden. Haben nun schon die stark bromhaltigen Salzquellen Ohio's und Pennsylvaniens, deren Product auf unserem Markte hauptsächlich als Bromkalium erscheint, die Preise des Brom und seiner Salze trotz wesentlich vermehrter Anwendung auf niedriger Rate gehalten, so ist von der Energie und dem Geschick englischer Ingenieure wohl zu erwarten, dass auch das ostindische Product bald im Markt erscheinen und weiteres Fallen des Brompreises zur Folge haben wird. Freilich ist dort mit zwei Factoren zu rechnen, den Kohlen und dem Klima, welche die Gewinnung des so flüchtigen Stoffes sehr erschweren dürften.

Für die *Anilinfarben* sind auf die hochgetriebenen Preise des Vorjahres überaus niedrige Notirungen in diesem Jahre gefolgt. Der Debit darin war daher auch etwas lebhafter und erfreute sich in Roth besonders in den verschiedenen Nüancen der O-Sorte, in Blau in der beliebten Mittelnüance regen Abzuges. Bei Schwarz ist wiederholt darauf aufmerksam zu machen, dass das Schwarzsalz (salpetersaures und salzsaures Anilin) sich mit den verschiedenen oxydirenden Beizen nur zu Baumwollendruck eignet; in der Wollenfärberei muss dazu Indulin, das ein schönes Blauschwarz liefert, genommen werden. Das arsenfreie Nitrobenzol-Anilinroth ist gleichfalls, trotz seines etwas höheren Preises als des der übrigens nur $^1/_{80000}$ Arsenik haltenden O-Sorte, sehr beliebt. Unter neuem Namen macht sich eine alte, mit Recht in Verruf gekommene Anilinfarbe wieder breit: das ehemalige Corallin, welches durch damit gefärbte Unterkleider giftige Wirkung auf die Haut zeigte, tauchte nämlich als Tropaeolin (Kressenfarbe) auf. Während bekanntlich das neue Methylviolet wegen seiner lebhafteren Tinten das ehemals gangbare Hofmann's Patent-Aethylviolett in der Wollenfärberei verdrängt hat, ist die Buntpapierfabrication von diesem Tausche nicht befriedigt, weil das Methylviolett sich gegen Licht und schwache Säuren zu empfindlich zeigt. (D. Ind. Z. 1873. 397.)

Technische Notizen.

Salzen oder Nichtsalzen der Butter, von H. Martini. Bekanntlich pflegt man in Norddeutschland, Holland, England und im ganzen übrigen nördlichen Europa sämmtliche Butter, von der feinsten Tafelbutter bis zur geringsten Fassbutter, sogleich bei der Bereitung zu salzen,

während in den südlicheren Ländern alle Butter, die auf Feinheit Anspruch macht, ungesalzen zum Verkaufe und Verbrauche gestellt, und hier unter gesalzener Butter immer nur Butter geringerer Qualität, insbesondere Dauerbutter verstanden wird.

Welche dieser Verfahrungsweisen ist die richtige?

Zur Beantwortung dieser Frage ist es nothwendig, den Einfluss zu erforschen, welchen das Salz auf die Butter ausübt. Durch das Salzen wird das Gewicht der fertigen Butter nicht vermehrt; es wird vielmehr bei der auf das Salzen folgenden Bearbeitung der Butter ungefähr das gleiche Gewicht an Flüssigkeit wieder aus der Butter heraus gearbeitet, welches vorher an Salz zugesetzt worden war. Hieraus folgt, dass der Fettgehalt gesalzener und ungesalzener Butter bei sonst gleichem Materiale und gleicher Herstellungsweise nahezu derselbe ist, wie dies auch die folgenden Analysen von Müller angeben.

Gesalzene und ungesalzene Butter nach holsteiner Art.

	ungesalzen	gesalzen
Wasser	13,00	9,59
Fett	85,69	86,92
Käsestoff	0,62	0,46
Milchzucker	0,49	0,36
Asche	0,20	2,67
	100,00	100,00

Man ersieht aus diesen Analysen, dass der Fettgehalt der gesalzenen Butter nur ein Weniges (1,3 p. c.) höher ist, und dass dieselbe reiner von Käsestoff und Milchzucker ist (0,82 p. c. gegen 1,11 p. c. in der ungesalzenen Butter). Die Vermehrung des Aschengehaltes durch das Salzen (um 2,47 p. c.) wird vollständig paralysirt durch den geringeren Gehalt an Wasser. Es enthält nämlich an beiden Stoffen in Summa die ungesalzene Butter 13,20 p. c., die gesalzene dagegen nur 12,26 p. c. Die nach dem Salzen aus der Butter heraus gearbeitete Flüssigkeit besteht aus Wasser, Käsestoff, Milchzucker und etwas von dem zugesetzten Kochsalze. Käsestoff und Milchzucker aber sind diejenigen Stoffe, welche bei Gegenwart von Wasser die Zersetzung der Butter, das Ranzigwerden derselben, bedingen. Auf dieser Erkenntniss beruht die Bereitung von Schmelzbutter (auch Butterschmalz oder Rindschmalz genannt), wobei das Butterfett von sämmtlichen demselben anhaftenden Wasser, Käsestoff und Milchzucker vollkommen rein abgeschieden wird.

Durch Verminderung des Gehaltes der Butter an diesen nicht fetten Stoffen erhöht das Salzen die Haltbarkeit derselben, und dies in um so höherem Grade, als das in der Butter zurückbleibende Kochsalz ausserdem noch auf dieselbe seinen bekannten antiseptischen Einfluss ausübt. Da nun fast alle Speisen, zu deren Bereitung Butter dient, auch gesalzen werden, und die meisten Leute, welche rohe Butter geniessen, diese ebenfalls zu salzen pflegen, hierbei aber die Vertheilung des Salzes keine so gleichmässige sein kann, als wenn die Butter gleich bei der Bereitung mit der erforderlichen Menge Salz wiederholt durchgearbeitet wird, so erscheint die in den südlichen Ländern bestehende Geringschätzung gesalzener Butter als ein unbegründetes Vorurtheil, welches im Interesse der Consumenten zu bekämpfen ist, um so mehr, als gerade dort die Butter sich schwerer conserviren lässt, als im kälteren Norden. Doch auch für den Producenten hat das Salzen seinen Vortheil, den nämlich, dass sie die Butter leichter ausarbeiten können. Martini glaubt diese Erscheinung auf den bekannten Umstand zurückführen zu dürfen, dass das Kochsalz in der Milch eine Scheidung des Käsestoffs vom Butterfett bewirkt. Reine Milch filtrirt sehr schwer, setzt man derselben aber etwas Kochsalz hinzu, so geht die Filtration rasch von Statten; man erhält in dem Filtrat Käsestoff und Milchzucker, während das Fett mit noch etwas Käsestoff auf dem Filter zurückbleibt. Ganz ebenso wirkt das Salz in der Butter. Lässt man gesalzene Butter eine Zeit lang ruhig stehen, bis alles Salz aufgelöst ist, so bewirkt dasselbe eine theilweise Aufhebung der zwischen dem Käsestoff und Milchzucker einerseits und dem Butterfett andererseits stattfindenden Molecular-Attraction, und man kann dann leichter und vollständiger diese nicht fetten Milchbestandtheile aus der Butter heraus arbeiten, die sonst nur schwer und zum kleineren Theile daraus zu entfernen gewesen wären. (Wochenbl. f. Land- u. Forstwirthsch; Pol. C.-Bl. 27. 1373.)

Alt gewordenes Zinkweiss zu verbessern, von A. Speidel. Durch ein einfaches Mittel gelang es dem Genannten, einem wesentlichen Fehler, welchen älter gewordenes Zinkweiss annimmt, abzuhelfen. Körnig-sandig gewordenes Zinkweiss erhält durch einfaches Ausglühen in einem thönernen oder hessischen Tiegel seine guten Eigenschaften vollständig wieder. Dies dürfte besonders den Malern von Interesse sein, welche einen Töpfer- oder Ziegelofen zu diesem Zwecke benutzen können. (Gewerbebl. a. Württemb. 1873. Nr. 38.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 6. **Chemisches** 11. Februar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber die galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten, von Helmholtz. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Streintz, Ueber die *Aenderungen der Elasticität* und der Länge eines vom galvanischen Strome durchflossenen Drathes. (Pogg. Ann. **150.** 368.)

G. Lübeck, Notiz zu den Bessel'schen *Pendelversuchen*. (Pogg. Ann. **150.** 476.)

Schüngel, Ueber *Aenderung der Tonhöhe* durch Ortsveränderung der Schallquelle u. eine darauf gegründete Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles. (Pogg. Ann. **150.** 356.)

F. Zöllner, Erwiderung auf die Bedenken von Reye (C.-Bl. 1873. 723) gegen seine *Erklärung der Sonnenflecke und Protuberanzen*. (Pogg. Ann. **150.** 426.)

H. Herwig, Notiz über die *in elektrischen Leitern enthaltene Anzahl von Aethermolekülen* und über das Gewicht derselben. (Pogg. Ann. **150.** 381.)

V. Dvořák, Zur Theorie der *Talbot'schen Streifen*. (Pogg. Ann. **150.** 399.)

J. Plateau, Ueber die *Messung physischer Empfindungen* und das Gesetz, welches die Stärke dieser Empfindungen mit der Stärke der erregenden Ursache verknüpft. (Poggend. Ann. **150.** 465.)

V. Dvořák, Beobachtungen am *Kundt'schen Manometer*. (Pogg. Ann. **150.** 410.)

A. Mitscherlich, Eine *Quecksilberventil-Luftpumpe*. (Pogg. Ann. **150.** 420.)

E. Kohlrausch, Ein *Variationsbarometer*. (Pogg. Ann. **150.** 423.)

A. Horvath, Einfache Vorrichtung zum *Filtriren bei höheren Temperaturen*. Die gewöhnlichen Vorrichtungen zum Heissfiltriren leiden an mancherlei Unvollkommenheiten u. Unbequemlichkeiten. Diese liegen einmal in der festen Form der Blechtrichter, in welche die Glastrichter oft nicht passen, ferner in der Undurchsichtigkeit des Siedegefässes, Gefahr der Entzündung eines aus Alkohol u. ähnlichen brennbaren Flüssigkeiten bestehenden Filtrates von der Heizlampe her und anderen mehr. Vf. hat diese Uebelstände sämmtlich selbst empfunden und ist dadurch im Laboratorium von Schneider in Wien zur Anwendung eines höchst einfachen, jedem Zwecke sich leicht anpassenden Apparates geführt worden. Da derselbe vielleicht manchem Chemiker dienlich sein kann, erlaubt sich Vf. gegenwärtig, denselben bekannt zu machen. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer etwa 1 Cmtr. dicken Röhre von weichem Bleie, welche sich um jeden beliebigen Glastrichter herumwinden lässt, so dass sich die Gänge der Spirale dicht berühren. Das auf beiden Seiten genügend lange Rohr wird von der obersten Spiralmündung aus als Dampfableitungsrohr in ein beliebig weit weg zu stellendes Siedegefäss luftdicht eingesetzt, andererseits mit einem Recipienten für die condensirten Dämpfe in Verbindung gebracht; selbstverständlich kann dies auch durch Vermittelung eines Kühlers geschehen. Je nach der Temperatur, bei welcher die Filtration vorgenommen werden soll, kann man Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepunkten anwenden, d. h. ausser Wasser noch Aether, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol, Anilin etc.

Will man die einzelnen Windungen fest zusammenhalten, so lässt sich dies durch Zwischenflechten eines doppelt genommenen Bindbadens ausserordentlich schnell erreichen.

Die Verbindung ist dann nach dem Gebrauche eben so leicht wieder gelöst. (Ann. Chem. Pharm. 171. 135.)

3. Anorganische Chemie.

A. Gélis, Einwirkung des *Schwefels auf Arsen*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 89; C.-Bl. 1873. 625.)

Berthelot, Untersuchungen über die *Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes*, ihre Beständigkeit und ihre reciproken Umsetzungen. Vf. hat seit einer Reihe von Jahren Untersuchungen über die Wärmetönung der Oxyde des Stickstoffes ausgeführt, welche jetzt vollendet sind. Dabei war er veranlasst, die Bildung und Zersetzung mehrerer dieser Verbindungen von Neuem zu studiren und giebt hierüber folgende Mittheilungen.

1. *Untersalpetersäure*. Diese Verbindung besitzt eine grosse Beständigkeit, denn man kann sie in einer geschlossenen Röhre eine Stunde lang auf 500° erhitzen, ohne dass sie die geringste Zersetzung erleidet. Sie übt überdies weder auf Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur noch auf freien Stickstoff in der Rothglühhitze irgend welche Wirkung aus. In eine Röhre bei 30° und dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke eingeschlossen, erleidet sie indess durch eine Reihe elektrischer Funken eine Zersetzung nach der Gleichung $NO_4 = N + O_4$. Nach einer Stunde ist in der Regel schon der vierte Theil zersetzt, nach 18 Stdn. erhielt Vf. ein Gemenge, welches wahrscheinlich dem Gleichgewichtszustande nahezu entsprach und dem Volumen nach aus 28 N, 56 O und 14 NO_4 bestand. Die Zersetzung muss bei einer bestimmten Grenze aufhören, weil sich unter der Einwirkung des elektrischen Funkens Wasserstoff und Stickstoff wieder zur Untersalpetersäure vereinigen. Unter Anwendung von atmosphärischer Luft erhielt Vf. nach Ablauf 1 Stunde 7,5 p. c. oder $^1/_{13}$ des Volumens Untersalpetersäure, ein Verhältniss, welches auch nach 18 Stunden noch keine wesentliche Veränderung erlitten hatte. Indess giebt Vf. diese Zahl nur als eine Annäherung, da zur genauen Feststellung des Grenzwerthes eingehendere Untersuchungen nöthig sein würden.

2. *Salpetrige Säure*. Wenn sich Stickoxyd bei Gegenwart von conc. Kalilauge oder auch von Barytwasser mit Sauerstoff verbindet, so entsteht, vorausgesetzt dass durch Agitation der Flüssigkeit für eine hinreichende Absorption gesorgt wird, zuerst immer salpetrige Säure. Diese bildet sich also auch, wenn elektrische Funken unter den angegebenen Bedingungen durch ein Gemenge von Sauerstoff und Stickoxyd schlagen. Wird aber die salpetrige Säure nicht rasch absorbirt, so tritt auch Untersalpetersäure auf, und die Analyse eines Gasgemenges, welches bei Anwendung überschüssiger Mengen von Stickoxyd erhalten wird, ergiebt die gleichzeitige Gegenwart von NO_2, NO_3 und NO_4; die salpetrige Säure existirt im Gaszustande also nur unter gleichzeitiger Gegenwart ihrer Zersetzungsproducte. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das unter dem Namen *salpetrige Dämpfe* bekannte Gasgemenge immer, wenn es an überschüssigem Sauerstoffe fehlt. Dasselbe gilt übrigens auch von der flüssigen Säure. Selbst die reinste bis jetzt dargestellte Säure enthält immer ungefähr $^1/_8$ Untersalpetersäure. — Bei überschüssigem Sauerstoffe dagegen erhält man zuletzt, wie bekannt, immer nur Untersalpetersäure; aber zuerst bildet sich auch in diesem Falle salpetrige Säure, welche sich dann mit einem zweiten Aequivalente Sauerstoff nach der Gleichung $NO_3 + O = NO_4$ verbindet, mag Wasser zugegen sein oder nicht. Die Entstehung dieser beiden Oxydationsstufen folgt unmittelbar aufeinander. Nimmt man an, dass die Formel der salpetrigen Säure NO_3 2 Vol. entspricht, so findet bei dieser Reaction, abweichend von allen bis jetzt beobachteten Fällen, eine Ausdehnung Statt in dem Verhältnisse von 3 auf 4 Volumen. Das Gleiche würde für die Umwandlung von Stickoxydul in Stickoxyd gelten, wenn dieselbe nach der Gleichung $NO + O = NO_2$ stattfände. Doch diese Reaction erfolgt nicht direct. Der Verfasser hat indess eine ähnliche Anomalie im umgekehrten Sinne beobachtet, bei welcher sich 4 Gasvolumina, indem sie sich zersetzen, auf 3 contrahiren.

3. *Stickoxydul*. Nach Priestley wird das Stickoxydul durch Rothglühhitze in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Vf. hat untersucht, bei welcher Temperatur diese Zersetzung beginnt und ob unter den Zersetzungsproducten Stickoxyd auftritt. Das Stickoxydul widersteht der Einwirkung mässiger Hitze besser als man im Allgemeinen annimmt. Erhitzt man es bis zu 520° eine halbe Stunde lang in einer zugeschmolzenen böhmischen Röhre, so fiden sich nach dieser Zeit kaum 1,5 p. c. zersetzt, ohne dass dabei ein höheres Oxyd auftritt. Mit Sauerstoff gemengt und in einer geschlossenen Röhre zur Rothgluth erhitzt, entstehen weder Stickoxyd noch salpetrige Dämpfe. In der Kälte übt das Stickoxydul keine oxydirenden Wirkungen aus; es wird durch wässeriges oder alkoholisches Kali weder absorbirt noch zersetzt und zwar weder bei niedriger noch bei beliebig hoher Temperatur. Das übrigens bekannte Verhalten dieses Gases gegen elektrische Funken hat Vf. besonders zu dem Zwecke nochmals untersucht, um die anfänglichen Producte aufzufinden. Die Zersetzung tritt rasch ein und salpetrige Dämpfe treten sofort auf. Nach Verlauf einer Minute war unter Anwendung schwacher elektrischer Funken (ein Inductionsapparat mit zwei

Bunsen'schen Elementen) ein Drittel des Gases zersetzt. Die Zersetzungsproducte entsprachen den beiden Gleichungen $NO = N + O$ und $4NO = NO_4 + 3N$. Die erstere Reaction kann dem Einflusse der Wärme des elektrischen Funkens zugeschrieben werden, während die zweite wohl in Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Elasticität und Wärme erfolgt. Nach 3 Minuten waren unter Anwendung stärkerer Funken (6 Bunsen'scher Elemente) beinahe $^3/_4$ des Gases zersetzt und zwar immer in derselben Weise, doch so, dass die zweite Reaction ein wenig vorwaltete. Man sieht hieraus, dass Stickoxyd niemals auftritt, weil immer überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Die Menge der Untersalpetersäure, welche hierbei entsteht, beträgt ungefähr $^1/_7$ des Endvolumens.

4. *Stickoxyd.* Dieses Gas erleidet, in geschlossenen Röhren auf 520° erhitzt, eine beginnende Zersetzung. Nach einer halben Stunde ist das anfängliche Volumen um etwa $^1/_4$ vermehrt. Die Zersetzung findet nach folgenden beiden Gleichungen statt:

$$NO_2 = N + O_2, \text{ hierauf } O_2 + NO_2 = NO_4, \text{ also } 2NO_2 = N + NO_4$$
$$NO_2 = NO + O, \text{ hierauf } O + NO_2 = NO_3, \text{ also } _2NO_2 = NO + NO_3.$$

Die Bildung von Stickoxydul ist vorherrschend. Ein anderer Versuch, welcher 6 Stunden unter denselben Bedingungen fortgesetzt wurde, ergab nahezu dasselbe Resultat. Hieraus ergiebt sich das bemerkenswerthe Resultat, dass die Zersetzung eines Körpers durch die Wärme bei einer bestimmten Grenze anhalten kann, selbst dann, wenn die Zersetzungs-Producte keine Neigung haben, sich miteinander zu verbinden, um den ursprünglichen Körper zu regeneriren, oder mit anderen Worten, es liegt hier eine limitirte und nicht umkehrbare Zersetzung vor. — Durch den elektrischen Funken erhält man ähnliche Resultate. In geschlossenen Röhren und unter Anwendung schwacher Funken (2 Elemente) war nach einer Minute bereits $^1/_6$ des Gases zersetzt; $^1/_3$ der Zersetzungsproducte war nach der Gleichung $2NO_2 = NO + NO_3$ und $^2/_3$ nach der Gleichung $2NO_2 = N + NO_4$ entstanden. Nach 5 Minuten waren $^3/_4$ des Stickoxydgases zersetzt unter Entstehung von Stickoxydul, salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Man muss hier wiederum die calorische Wirkung des elektrischen Funkens, welche zur Bildung von Stickoxydul und zugleich von freiem Stickstoff führt, von der eigentlichen Wirkung unterscheiden, durch welche vorwiegend Untersalpetersäure gebildet wird, wie sich aus einem längere Zeit fortgesetzten Versuche ergab. Als man nämlich die Funken ungefähr eine Stunde lang hindurch schlagen liess, erhielt man ein Gemenge von unzersetztem Stickoxyd (13 p. c.) salpetrigen Dämpfen (mehr als 40 p. c.) und Stickstoff; Stickoxydul konnte in diesem Gasgemenge nicht nachgewiesen werden. Dasselbe verschwindet also vor dem Stickoxyd ohne Zweifel unter dem Einflusse der hohen Temperatur des Funkens. Dieses anscheinend mit den anfänglichen Wirkungen im Widerspruch stehende Resultat scheint darauf hinzuweisen, dass das Stickoxyd sich bei einer niedrigeren Temperatur zu zersetzen beginnt, als das Stickoxydul, und dass es gleichwohl theilweise bei einer höheren Temperatur bei Gegenwart seiner Zersetzungsproducte längere Zeit nicht bestehen kann. Aber wenn die Einwirkung des elektrischen Funkens noch länger fortgesetzt wird, so verschwindet das Stickoxyd schliesslich ganz. Nach 18 Stunden konnten nur noch 12 p. c. salpetrige Dämpfe, die ausschliesslich aus Untersalpetersäure bestanden, nachgewiesen werden. Das Gasgemenge bestand aus 44 Stickstoff, 37 Sauerstoff und 13 Untersalpetersäure für 100 des ursprünglichen Volumens. Man kann wohl dieses Resultat als den Grenzwerth der Reaction betrachten.

Hiernach ist das Stickoxyd unter gewöhnlichen Bedingungen weniger beständig als das Stickoxydul, weil letzteres aus ihm sowohl durch Wärme als auch durch den elektrischen Funken entsteht. Dies steht im scheinbaren Widerspruche mit den bekannten Eigenschaften der beiden Gase. Warum fahren Kohle, Schwefel und Phosphor im Stickoxydul leichter fort zu brennen als in Stickoxyd, ein Umstand, aus welchem man doch auf die grössere Stabilität des letzteren Gases schliessen müsste? Nach des Vfs. Ansicht erklärt sich dies folgendermassen: Einestheils enthält das Stickoxyd bei gleichem Volumen nicht mehr Sauerstoff als das Stickoxydul und anderntheils wird dieser Sauerstoff seiner Totalität nach für die Unterhaltung von Verbrennungen erst bei einer viel höheren Temperatur disponibel, indem das Stickoxyd sich zuerst zum grösseren Theile in Untersalpetersäure verwandelt, welche weit beständiger ist als das Stickoxydul. — Die geringere Beständigkeit des Stickoxyds zeigt sich auch durch zahlreiche langsame Einwirkungen, die dieses Gas bei gewöhnlicher Temperatur ausübt, sei es, dass es sich bei Gegenwart von Kali in Stickoxydul und Stickstoff spaltet, sei es, dass es verschiedene mineralische und organische Substanzen in der Kälte langsam oxydirt entweder durch Entwickelung seines ganzen Stickstoffes (nach $N + O_2$) oder der Hälfte (nach $N + NO_4$) oder endlich von Stickoxydul und selbst Ammoniak. Diese selbe Ursache führt auch zum Auftreten von Stickoxydul, von Stickstoff und von Ammoniak bei der Mehrzahl der Reactionen, bei denen die Salpetersäure in ihrer Einwirkung auf einen brennbaren Körper zu Stickstoff reducirt wird, und daher ist auch dieses Gas, wenn man es durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle darstellt, selten rein.

Eine ähnliche Neigung zu langsamen Zersetzungen charakterisirt auch die wenig beständigen Verbindungen, welche unter Absorption von Wärme entstehen. Vf. wird nächstens

darthun, dass das Stickoxyd in dieser Beziehung mit dem Cyan und dem Acetylen zu vergleichen ist. Diese Körper besitzen gewissermaassen eine weit grössere chemische Elasticität als ihre Elemente, und dies erklärt sich durch die in dem Augenblicke ihrer Bildung angehäufte chemische Energie. Die potenzielle Energie der Elemente vermindert sich im Allgemeinen mit dem Acte der Verbindung, während sie im Gegentheil bei der Blidung von Acetylen, von Cyan und von Stickoxyd zunimmt. Diese Zunahme an Energie steht ganz im Einklange mit der grösseren Neigung, welche diese Körper, wirkliche zusammengesetzte Radicale, zur Eingehung weiter gehender Verbindung mit den Elementen besitzen. Der Mechanismus der Entstehung solcher Radicale ist gleichfalls beachtenswerth. (C. r. **77**. 1448)

H. Schiff, Ueber *Chromsuperoxyd.* Hintz hatte bei seinen Untersuchungen über das Chromsuperoxyd (C.-Bl. 1873, 724) auch die von dem Vf. angegebene Methode der Darstellung (Abdampfen eines Gemenges von Kaliumdichromat und Oxalsäure mit Salpetersäure) geprüft, jedoch ohne Erfolg. Vf. führt die Ursache des Misslingens darauf zurück, dass Hintz nicht genau nach seiner Vorschrift gearbeitet habe. Wenn man das Gemenge nur einfach zur Trockne dampft, so erhält man natürlich nur salpeters. Chromoxyd. Erhitzt man es aber nicht nach des Vfs. Angabe „unterhalb des Schmelzpunktes des Salpeters, so lange noch rothe Dämpfe entweichen" und steigert etwa die Temperatur zu hoch, so oxydirt der geschmolzene Salpeter das Oxyd und man erhält wieder nur das Kaliumdichromat, von dem man ausgegangen war. Es ist übrigens sehr leicht, die richtige Zersetzungstemperatur einzuhalten, und da nach des Vfs. Methode das Chromsuperoxyd direct mittels käuflicher Materialien und ohne Darstellung von Zwischenproducten erhalten wird, so empfiehlt er auch heute noch diese Methode als eine sehr einfache und schnell zum Ziele führende. Guareschi hat nach derselben 40 p. c. des käuflichen Kaliumdichromats in Superoxyd umgewandelt. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 116.)

V. Wartha, Ueber die *Formulirung der Silicate.* (Ann. Chem. Pharm. **170**. 330.)

H. Behrens, Ueber das *Porcellan* und einige verwandte Entglasungsproducte. (Pogg. Ann. **150**. 386.)

4. Organische Chemie.

P. Jannasch, Darstellung und Untersuchung von *krystallisirtem Xylol (Paradimethylbenzol).* Bei der Darstellung des chemisch reinen krystallisirenden Paraxylols aus krystallisirtem, bei 28,5° schmelzendem Bromtoluol (C.-Bl. 1871, 275) wurde das von Fittig und seinen Schülern verfolgte Verfahren in so fern modificirt, als die Zersetzung desselben mit Natrium und Jodmethyl nur in Benzollösung vorgenommen werden konnte. In ätherischer Lösung, selbst in sorgfältigst mit Wasser gewaschenem, wiederholt über Chlorcalcium und nachher über Na destillirtem Aether tritt jedes Mal, trotz der besten Eiskühlung, die Reaction so momentan ein, dass man höchstens die Gefahr einer nicht gerade angenehmen Explosion des Kolbens im Abkühlungswasser läuft, geschweige denn auf irgendwie erträgliche Ausbeute an Kohlenwasserstoff rechnen darf. In Benzollösung dagegen tritt die Reaction bei mittlerer Zimmertemperatur ein, vollendet sich aber dann in verhältnissmässig kurzer Zeit; daher es rathsam ist, nie mehr als 50 Grm. Parabromtoluol auf einmal zu methyliren. Es verläuft überhaupt in Benzollösung die Reaction genau unter denselben Verhältnissen, wie sie Fittig bei seinem Gemenge von Para- und Orthobromtoluol in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium zusammen beobachtete. Ihre Erklärung finden diese sich scheinbar wiedersprechenden Beobachtungen in dem Umstande, dass das Brom im Parabromtoluol sehr lose sitzt und mithin ungemein leicht durch Radicale austauschbar ist im Gegensatz zur 1,2-Stellung desselben in der Orthoverbindung, wo die unmittelbare Nähe der Methylgruppe stärkere Bindungsverhältnisse bedingt. Das in bekannter Weise behandelte und sehr sorgfältig fractionirte Reactionsproduct erstarrt, entsprechend abgekühlt, vollständig zu prachtvollen monoklinen Prismen, welche Vf. bei grösseren Mengen Material oftmals von Zolllänge bei einem Querdurchmesser von 5 Mmtr. u. mehr erhielt. Kleine sehr rasch erstarrte Mengen bilden harte klare Klumpen, spröde wie Eis. Das reine Paraxylol schmilzt bei + 15° und siedet constant bei 136 bis 137°. Um den Siedepunkt recht genau zu controliren, wurde absolut festes Product zum Ueberflusse noch einige Zeit in der Kälte zwischen Fliesspapier gepresst, darauf einige Stunden über Schwefelsäure gelegt und nun destillirt. Der Kohlenwasserstoff siedete genau bei der angegebenen Temperatur.

Mit der Ausbeute an Paraxylol konnte man nicht besonders zufrieden sein; trotz aller erdenklichen Cautelen bei der Darstellung hat der Vf. doch nie über 100 Grm. aus $^1/_2$ Kilo festen Bromtoluols erhalten. Als Nebenproduct erhält er nicht unbeträchtliche Mengen von *krystallisirtem Ditolyl.* Das krystallisirte Xylol giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die bei 173° schmelzende Paratoluylsäure. Beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure in der Kälte bilden sich die von Glinzer und Fittig (C.-Bl. 1866, 89) beschriebenen zwei Dinitroverbindungen. Glinzer und Fittig erhielten beim Nitriren ihres synthetischen Xylols zunächst ein Oel, Mononitroxylol nach ihrer Meinung, aus welchem nach einiger Zeit die festen Dinitroverbindungen herauskrystallisirten. Beim Nitriren des reinen Para-

xylols hat Vf. aber stets von vornherein nur festes Product bekommen, indess vermochte er eine Mononitroverbindung darin nicht nachzuweisen. Die Reinheit der zwei bei 93 und 125° schmelzenden Dinitroverbindungen wurde durch volumetrische Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes festgestellt.

Es scheint sich demnach beim Behandeln des Paraxylols mit rauchender Salpetersäure unter den gewöhnlichen Verhältnissen, ähnlich wie beim Mesitylen, wesentlich blos Dinitroverbindung zu bilden. Vf. beabsichtigt indess die Nitrirung noch einmal unter besonderen Vorsichtsmaassregeln zu wiederholen, um so zu einem reinen Mononitroxylol zu gelangen. Da der Theorie nach nur eine Mononitroverbindung entstehen und diese sehr wahrscheinlich ebenfalls wie alle bis jetzt bekannten reinen Abkömmlinge des Paradimethylbenzols krystallisiren wird, so wäre damit zugleich die Ausgangsverbindung zur Darstellung eines reinen krystallisirenden Xylidins gewonnen.

Monobromparaxylol, $C_6H_3Br \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$. Lässt man recht allmälig zwei Moleküle Brom zu einem Molekül Paraxylol unter guter Kühlung von aussen tröpfeln, so erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, die Augen stark reizende Verbindung. Um dieselbe von den beigemengten, das Brom im Methyl enthaltenden Verbindungen zu reinigen, kochte der Vf. das nur mit Wasser gewaschene Product einige Stunden am umgekehrten Kühler mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium. So erhält man nach dem Fractioniren eine ganz constant zwischen 199,5 und 200,5° destillirende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung resp. schon in Eiswasser absolut fest zu schneeweissen, prachtvoll glänzenden Blättern oder Tafeln, die sich mitunter in der krystallisirenden Flüssigkeit zu langen breiten Spiessen zusammenschieben, erstarrt. Ein in die schmelzende Masse eingesenktes Thermometer zeigt von Anfang bis zu Ende der langsam erfolgenden Schmelzung die constant bleibende Temperatur von + 10°. Die Constanz des Siede- wie Schmelzpunktes, im Verein mit dem einheitlichen Aeusseren der schönen Verbindung, liessen einer etwaigen leisen Vermuthung, es hier mit einem Gemenge zweier isomeren festen Verbindungen zu thun haben, von vorneherein wenig Raum, trotzdem der Schmelzpunkt der correspondirenden Monobromtoluolverbindung gegen 18° höher liegt. Unzweifelhafte Widerlegung fand diese reine Sicherheitsfrage durch die Oxydation des krystallisirten Bromxylols mit Chromsäure, indem hierbei nur eine Bromtoluylsäure entstand. Somit ist also durch die Monobromirung des krystallisirten Xylols ein directer Beweis für die Parastellung desselben geliefert, sowie ganz allgemein von der Richtigkeit unserer jetzigen theoretischen Vorstellung, wonach nur die Entstehung *einer* Monobromverbindung aus Paradimethylbenzol möglich war. Das Entstehen von nur einem Monobromxylol aus krystallisirtem Xylol und Brom steht in schönem Einklange mit den Versuchen von Hübner und Post (C.-Bl. 1873. 709) und der Annahme, dass das krystallisirte Bromtoluol die Paraverbindung sei. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 79.)

F. Beilstein u. **A. Kupffer**, Ueber *Wermuthöl*. (Ann. Chem. Phbrm. **170**. 290; C.-Bl. 1873. 739.)

F. Beilstein u. **A. Kupffer**, Ueber *Cymole*. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 282; C.-Bl. 1873. 739.)

A. C. Oudemans jr., Untersuchungen über die *Podocarpinsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 213; C.-Bl. 1873. 693.)

F. Beilstein u. **A. Kupffer**, Ueber *Cuminsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 301; C.-Bl. 1873. 740.)

Jerofejew, Krystallographische Untersuchung des *cymolschwefelsauren Kalkes*. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 297.)

P. Jannasch u. **A. Dieckmann**, *Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol*. Die Vff. haben bei der Darstellung der Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol die Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung der gewöhnlichen Behandlung mit einem Gemenge von zweckmässig verdünnter Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali vorgezogen. Man löst zu diesem Zwecke 5 bis 10 Grm. Chromsäure in 100 Grm. Eisenessig und tröpfelt das zu oxydirende Bromxylol, das man mit etwas Eisessig noch verdünnen kann, allmälig zu. Ein Theil der Verbindung oxydirt sich schon in der Kälte unter deutlich wahrnehmbarer freiwilliger Erwärmung der Flüssigkeit; die weitere Oxydation vollendet man durch ungefähr einstündiges mässiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Man füllt nun mit viel Wasser, destillirt das unzersetzt gebliebene Bromxylol mit den Wasserdämpfen ab, filtrirt nach dem Erkalten der Flüssigkeit die rückständige Säure, wäscht und trocknet sie. Die Parabromtoluylsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser, schwierig nur in kochendem, woraus sie in kleinen glänzenden, constant bei 203,5 bis 204° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie sublimirt in glänzenden länglichen Blättern. — *Parabromtoluylsaures Barium*, $2(C_8H_6BrO_2)Ba + 4H_2O$. Es krystallisirt in kurzen haarfeinen, zu concentrisch gruppirten Krystallhäufchen vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Säure aus drei hintereinander ausgeschiedenen Krystallisationen war stets derselbe; eben so wenig liess sich an der letzten eingetrockneten Mutterlauge eine andere Krystallform auffinden. Die Vf. haben das Salz, welches übrigens sehr schwer löslich ist in kaltem,

bedeutend leichter dagegen in kochendem Wasser, wiederholt umkrystallisirt, aber nie irgendwie lange, harte oder einigermassen compactere Nadeln erhalten können. — $2(C_8H_6BrO_2)Ba$. — *Parabromtoluylsaures Calcium*, $2C_8H_6BrO_2)Ca + 3H_2O$. Aus Doppelspathpulver dargestellt. Es krystallisirt in kurzen harten, zu baumförmig gruppirten Büscheln vereinigten Nadeln. Die letzten Mutterlaugen lieferten genau dieselben Krystalle wie die ersten. Das Kalksalz ist etwas leichter löslich als das Bariumsalz. Der Schmelzpunkt der aus verschiedenen Krystallisationen befreiten Säure hielt sich constant bei 203 bis 204°.

Aus den hier angeführten Thatsachen ist ersichtlich, dass das Parabromxylol bei seiner Oxydation mit Chromsäure nur eine Bromtoluylsäure liefert. Sie ist verschieden von der von Ahrens aus den gemengten Monobromverbindungen des käuflichen Xylols dargestellten Säure (C.-Bl. 1873. 35), dagegen identisch wahrscheinlich mit der von Landolph (C.-Bl. 1873. 339) aus Bromcymol erhaltenen Bromtoluylsäure. Doch lassen die Vff. diese Frage vorläufig noch offen, da ihnen das nöthige Material zur Darstellung einer reinen Monobromnitrotoluylsäure momentan mangelte. Sie gedenken die Nitrirung einer grösseren Menge Bromtoluylsäure später wieder aufzunehmen. Bemerkt sei noch, dass sich beim Nitriren des Parabromxylols eine Flüssigkeit bildet, aus der sich nach kurzer Zeit compacte prismatische Krystalle abscheiden. Zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt bilden dieselben lange, constant bei 70 bis 71° schmelzende Nadeln. Die Vff. werden beide Verbindungen, die feste sowohl wie die flüssige, einem genaueren Studium unterwerfen.

Die Vff. beabsichtigen überhaupt das Studium reiner Derivate des Paraxylols noch weiter zu verfolgen. Den Anfang dieser ausführlichen Untersuchung soll die reine Parasulphoxylols. machen, im Anschlusse an die Einführung der Sulphilgruppe in das krystallisirende Monobromxylol. Die Möglichkeit der Darstellung eines reinen Xylidins wurde bereits gelegentlich der Besprechung der Nitroproducte des Paraxylols erwähnt. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 83.)

8. Technische Chemie.

D. Jugler, Die *Porcellan- und Majolikafabrik Ginori* zu Doccia bei Florenz. Zur Geschichte und Entwickelung der keramischen Kunstindustrie. (Mitth. d. Gew.-Vers. zu Hann. 1873. 291.)

J. Wiborgh, Die Fabrication der *Dinassiegel*. Die in Rede stehenden feuerfesten Steine bestehen aus einem Quarzconglomerat oder Quarzitsandstein, mit Kalk als Bindemittel. In Süd-Wales wird das quarzige Rohmaterial gewöhnlich schon auf dem Steinbruche einem Grobpochen zwischen geriffelten Walzen unterworfen, während das Feinpochen in den Ziegelfabriken selbst vorgenommen wird; dann auf geheizten eisernen Platten getrocknet, wird es gesiebt, so dass für die Anfertigung der Steine ein Korn von Sand- und Erbsengrösse bis zur Haselnussgrösse bleibt, während das durchgehende Feine als Zusatz zum Mörtel für die Vermauerung der Steine dient. Die Mischung mit dem Kalkbindemittel erfolgt in einem Raume mit wasserdichtem Fussboden, auf welchem die Quarzmasse 45—60 Ctm. hoch gleichmässig ausgebreitet wird. Zwei Wänden entlang wird eine gegen 30 Ctm. breite Rinne offen gelassen. In einem Nebenraume befinden sich neben dem Kalkofen zwei Tröge, in deren oberem die erforderliche Kalkmenge, etwa 1,5 bis 2 p. c, mit Wasser angerührt und aus welchem sie dann in den unteren Trog abgelassen wird; von letzterem fliesst die Kalkmilch nach kurzem Abstehen in die Rinne. Diese wird dann möglichst schnell mit dem Conglomerat zugeschüttet, und die Masse durch vier- bis fünfmaliges Umstechen von einer Wand des Mischraumes zur anderen gleichförmig gemacht. Darnach wird dieselbe noch einige Male mit den Füssen durchgetreten. Das Formen der Ziegel geschieht mittels einer Handpresse in eisernen Formen zu je zwei Stück, und zwar macht ein Arbeiter an der Presse in 12 Arbeitsstunden 2500 Ziegel fertig. Das Trocknen derselben erfolgt auf den eisernen Platten, auf welche sie aus der Presse kommen, in einer geheizten Trockenkammer, welche sie nach einem Tage in solchem Zustande verlassen, dass sie ohne Gefahr in den Brennofen gekarrt werden können. Letzterer ist ein runder Ofen von 3,8 bis 4,5 Mtr. Durchmesser und 4 Mtr. Höhe, welcher etwa 30 Mille Steine von 24 C.-M. fasst. Er hat an seinem Umfange 6 bis 8 Feuerungen zur Verwendung von Steinkohlen geringster Sorte. Die obersten Schichten sind gewöhnlich nicht vollständig gar gebrannt; sie werden bei dem nächsten Brande zur Herstellung der Feuergassen benutzt. Sie werden dann meistens durch zu starkes Brennen unbrauchbar; indessen werden die besten als zweite Sorte ausgesucht; der Rest wird wieder gepocht und von Neuem zu Steinen verarbeitet. Das Brennen dauert im Durchschnitt sieben Tage. (Pol. J. **210**. 269.)

Burkart, Die *Bergwerks-Production* der Colonie Neu-Süd-Wales in Australien im Jahre 1872: Gold, Kupfer, Zinn, Kohlen, Kerosene. (B - u. Hüttenm. Z. **33**. 28.)

Ed. Schott, Ueber *Bau- und Ornamentguss in Eisen*. (B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 9. 25. 33.)

A. Kerpely, Die *rotirenden Puddelöfen* von Sellers u. Ehrenwerth. (B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 7.)

Ant. Leithner, Die *grösstmögliche Verwerthung von Kupferkiesen.* (B.- und Hüttenm. Z. **33.** 20.)

R. H. Terhune, Versuch zu Troy, beim *Bessemern Silicium statt Spiegeleisens* zu verwenden. (B.- u. Hüttenm. Z. **33.** 12.)

C. Künzel, Ueber den *Einfluss eines Chlorgehaltes auf die Eigenschaften gewisser Metalle.* (B.- u. Hüttenm. Z. **33.** 6.)

Rozan, *Pattinsoniren und Raffiniren des Bleies* mittels Wasserdampfes. (B.- u. Hüttenm. Z. **33.** 34.)

Ch. Stetefeldt, Crosby's neue *Amalgamationsmethode für Golderze.* Es ist bekannt, dass man aus Golderzen, welche Schwefelkies, Kupferkies und andere Schwefelmetalle führen, das Gold durch Amalgamation nur sehr unvollständig extrahiren kann. Das ungünstige Resultat wird weniger dadurch bedingt, dass sich das Gold nicht amalgamirt, sondern dass das Quecksilber, zu feinem Staub zerschlagen, mit den Tailings fortfliesst. Der Verlust ist also ein Verlust von Amalgam. Selbst nach der Röstung der Erze giebt die Amalgamation kein so hohes Ausbringen, als man erwarten sollte. Crosby reducirt durch sein Verfahren diese Amalgamverluste auf ein Minimum. Sein Apparat besteht aus einem hölzernen Bottich mit konischem Boden, der zu $^1/_3$ gefüllt, 3 Tonnen Erz hält. Ein hölzernes Rührwerk mischt den Erzbrei und hält ihn in Bewegung. Das Quecksilber, durch eine Brause vertheilt, tropft continuirlich auf die Oberfläche des Erzbreies. Nachdem es langsam durch die Erzmasse gesunken, sammelt es sich am Rande des Bottichs auf dem konischen Boden an und fliesst durch eine eiserne Röhre ab, sobald es ein gewisses Niveau erreicht hat. Das Abflussrohr erweitert sich am Ende zu einer Schale, die mit Leder überspannt ist, durch welches das Quecksilber filtrirt, während das Amalgam zurückgehalten wird. Der Filtrirapparat taugt in eine Lösung von Cyankalium, die den Zweck hat, das Quecksilber zu reinigen. Das von Amalgam befreite Quecksilber wird durch ein Becherwerk gehoben und beginnt von Neuem seinen Kreislauf. Nach etwa 4 Stunden ist die Amalgamation beendigt, man verdünnt mit Wasser und giebt während 10 bis 12 Stunden den Quecksilberkügelchen Gelegenheit, sich zu vereinigen und anzusammeln und lässt die Tailings auf bekannte Weise abfliessen. Crosby hat mit dieser rationellen Methode nicht nur vorzügliche Resultate beim Ausbringen des Goldes erhalten, sondern arbeitet auch mit sehr geringen Quecksilberverlusten. Es empfiehlt sich diese Methode jedenfalls auch bei der Amalgamation von Silbererzen. (B.- u. Hüttenm. Z. **33.** 12)

F. Wimmer, Die *Nickelgrube Gap* in Pennsylvanien (vergl. die techn. Notiz C.-Bl. 1873. 720). Bis vor wenigen Jahren kam die grösste Quantität des Nickelmetalles der ganzen Welt aus Deutschland, aber die Entdeckung der oben genannten Grube hat den fremden Artikel nicht nur von unserem Markte vertrieben, sondern es sind auch beträchtliche Quantitäten davon neuerdings nach Europa ausgeführt. Das pennsylvanische Nickelerzlager ist bis jetzt das einzige hier zu Lande und darf wohl als das grösste angenommen werden, welches auf der ganzen Welt entdeckt ist. Die Grube ist in der Grafschaft Lancaster, Pennsylvanien, etwa 3 Meilen südlich von der Gap-Station an der Pennsylvanien-Eisenbahn belegen. Es ist dies eine Gegend, reich an Mineralien, auf dem Hochlande, welches Chester und Pequea Valleys von einander scheidet. Ausser dem Kupfer, welches mit dem Nickel in Verbindung vorkommt, finden sich auch in geringer Entfernung nach südlicher Richtung bedeutende Eisen- und Kalksteinlager. Das Vorkommen von Kupfer war hier schon seit vielen Jahren bekannt; schon vor 70 Jahren wurde Kupfer gewonnen, aber der Bergbau wurde niemals mit solcher Kraft und Thätigkeit betrieben, dass er viel Gewinn hätte geben können. Um das Jahr 1856 wurde in dem Kupfer führenden Gesteine Nickel entdeckt, und bis zu der Tiefe, welche die Grube jetzt erreicht hat, waltet dasselbe vor. Erstere beträgt 240 Fuss und die Erstreckung mehrere hundert Fuss. Das Erz ist sehr hart und muss der Bergbau mit Bohren und Schiessen betrieben werden. Eine cornische Wasserhebungsmaschine von 75 Pferdekraft hebt bei jedem Hube $^1/_2$ Barrel Wasser aus der Grube; eine andere fördert das Erz zu Tage. Das Erz ist eisengrau, sehr schwer und in einzelnen Partien das glänzende Kupfererz vorherrschend. Die Menge des gewonnenen Erzes variirt von 400 bis 500 Tons pro Monat. Die Gewinnung und weitere Behandlung dieses Quantums erfordert eine grosse Arbeiterzahl und so sind denn in der Grube und bei den Oefen 175 Hände beschäftigt. Das Erz wird etwa $^1/_2$ Meile weit in Wagen nach den Oefen transportirt, die auf einem sehr hoch gelegenen Terrain placirt sind, von wo aus man das schöne Pequea-Thal übersehen kann. Diese Lage wurde gewählt, damit der Hüttenrauch nicht belästige und weil in der Nähe Kalk- und Quarz-Lager vorkommen. Das Erz wird mittels Steinbrecher in Stücke von $^1/_2$ Pfund Schwere gebrochen, welche in einer Art Kalkofen mit hohem Schornsteine und 80 bis 90 Tons Inhalt mittels Holzes geröstet werden. Ein Ofen brennt etwa 6 Wochen, worauf das Erz mit Kalk und Quarz beschickt mittels Coakes auf nickelhaltigen Kupferstein in 3 Oefen durchgestochen wird. Nach dem Walzen geht der Stein nach Camden N. J., um auf Nickel und Kupfer verarbeitet zu werden. Gewöhnlich kostet 1 Pfd. Nickel über 2 Dollar. (Engin. and Min. Journ. **16.** Nr. 13; B.- und Hüttenm.-Ztg. **33.** 11.)

P. Lagrange, Anwendung des *phosphors. Ammoniaks und des Barythydrates zur Reinigung des Zuckers*. Die Reinigungsmethoden, die gegenwärtig in der Zuckerfabrication gebräuchlich sind, beruhen alle auf der Einwirkung des Kalkes und der Wiederentfernung desselben durch Kohlensäure. Sie hinterlassen in den Zuckersäften eine gewisse Menge organischer Substanzen und mineralischer Salze, welche später bis zu einem gewissen Grade die Krystallisation des Zuckers verhindern. Das Verfahren, welches Vf. vorschlägt, bezweckt die Entfernung der organischen Kalksalze, sowie gewisser mit Kali und Natron verbundener Pflanzensäuren und endlich der alkalischen Sulphate aus den Zuckersäften; er sucht dies durch die vereinigte Anwendung von Baryt und von phosphors. Ammoniak zu erreichen. Von dem Kalke, welchen man bei der Scheidung zusetzt, bleibt ein Theil in dem Safte nicht blos durch den Einfluss des Zuckers gelöst, sondern er bildet auch mit verschiedenen organischen Säuren lösliche und sehr beständige Salze, welche durch die Kohlensäure bei der Saturation nicht wieder zersetzt werden. Vf. setzt nun basisch phosphors. Ammoniak zu, wobei sich der Kalk als phosphors. Kalk abscheidet. Die Säuren verbinden sich mit dem Ammoniak, welch letzteres aber beim Kochen entweicht, so dass die Säfte sauer werden. Jetzt wird Baryt oder ein vorher bereitetes Barytsaccharat zugesetzt und hierdurch zersetzen sich nicht nur die alkalischen Sulphate, sondern auch die verschiedenen organischen Salze des Kalis und Natrons, wodurch der Saft durch freies Kali oder Natron alkalisch wird. (C. r. 77. 1245.)

D. Colladon kommt nochmals auf die *Condensation von Dämpfen*, die in Gasen enthalten sind, zurück (vergl. C.-Bl. 1873. 744), indem er die Prioritätsfrage gegen Pelouze u. Audouin noch weiter erörtert. (C. r. 77. 1162.)

E. Pelouze und **P. Audouin** antworten darauf. (C. r. 77. 1274.)

Ueber die galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten,

von

Helmholtz.

Es ist bekannt, dass, wenn ein Daniell'sches Zinkkupferelement durch eine Wasserzersetzungszelle mit Platinelektroden geschlossen wird, ein Strom entsteht von schnell abnehmender Stärke, der bei der gewöhnlichen Art den Versuch anzustellen nach kurzer Zeit zwar sehr schwach wird, aber selbst nach sehr langer Zeit nicht ganz aufhört. Wir wollen diesen Strom den polarisirenden nennen. Wenn wir nachher die Zersetzungsstelle von dem Daniell'schen Elemente trennen und ihre Platinplatten mit dem Voltameter verbinden, so erhalten wir einen anderen Strom, den depolarisirenden, der in der Zersetzungsquelle entgegengesetzte Richtung hat als der polarisirende und ebenfalls Anfangs stark ist, unter den gewöhnlichen Bedingungen der Beobachtung aber meist bald bis zum Unwahrnehmbaren schwindet.

Es ist im Wesentlichen dieser einfache Versuch, auf den sich des Vfs. Untersuchungen beziehen. Die zu lösende Frage war: Worauf beruht die, wie es scheint unbegrenzt lange Fortdauer des polarisirenden Stromes? In einer Kette von der angegebenen Zusammensetzung kann nämlich, wenn nicht noch andere Veränderungen darin vorgehen, die nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgende elektrolytische Leitung in den Flüssigkeiten nicht zu Stande kommen, ohne eine Verletzung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft. Wenn nämlich keine anderen Aequivalente potenzieller Energie verbraucht werden, müsste in einer solchen Kette das mechanische Aequivalent der in dem Stromkreise erzeugten Wärme gleich sein dem Arbeitsäquivalente der bei der Elektrolyse wirksam gewordenen und verbrauchten chemischen Kräfte. Letzteres ist aber, wenn die Zersetzung nach dem Gesetze der elektrochemischen Aequivalente vor sich geht, negativ*, und kann also nicht einer

---

*Nach Andrews giebt 1 Grm. Wasserstoff, zu Wasser verbrennend, 33808 Wärmeeinheiten, nach Favre und Silbermann 34462. Für jedes Gramm Wasserstoff werden in dem Daniell'schen Elemente 32,5 Grm. Zink aufgelöst und dafür die äquivalente Menge Kupfer niedergeschlagen. Diese Menge Zink, wenn sie Kupfer aus der Verbindung mit Schwefelsäure scheidet, erzeugt nach

durch den Strom zu erzeugenden positiven Wärmearbeit gleich sein. Wasserzersetzung kann also, wenn das Faraday'sche Gesetz ausschliesslich gültig ist, durch ein Daniell'sches Element auch in der minimalsten Menge nicht dauernd unterhalten werden. In der That wird ein Freiwerden der Gase, welche das Wasser zusammensetzen, bei dem oben beschriebenen Versuche nicht beobachtet, wenn auch der Strom noch so lange fortdauert.

Dabei ist es wohl zu bemerken, dass auch nicht durch Diffusion oder irgend einen der Diffusion ähnlichen Process die bei der Polarisation der Platten gegen diese hingedrängten Moleküle von Wasserstoff und Sauerstoff frei werden und sich etwa wieder unelektrisch von den Platten entfernen könnten. Ein solcher Vorgang würde schliesslich immer wieder als Arbeitsresultat eine Wasserzersetzung ergeben, für welche keine äquivalente treibende Kraft in dem Daniell'schen Elemente gegeben wäre. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, bei der galvanischen Polarisation der Elektroden eine veränderte Anordnung der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome, sei es im Innern, sei es an den Grenzflächen der Flüssigkeit, eintritt, so werden diese Theilchen jedenfalls durch (chemische oder elektrische) Anziehungskräfte an ihrer Stelle festgehalten, bis neue hinreichend starke Kräfte zu Hülfe kommen, um sie frei zu machen. Welche Beziehungen zwischen elektrischen und chemischen Anziehungskräften man auch annehmen möge, so wird, wenn das Gesetz von der Erhaltung der Kraft gilt, eine elektrische Anziehung auf eins der Elemente, deren Potential gross genug ist, um die chemische Verwandtschaft zu überwinden, eben selbst wiederum nur durch eine Kraft von gleichem oder grösserem Arbeitsäquivalente überwunden werden können, um das angezogene Theilchen frei beweglich in der Flüssigkeit zu machen.

Wenn nun die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes in unserem Falle keine sichtbare Wasserzersetzung hervorbringt, so bringt sie doch Polarisation der Elektroden hervor, und diese ist selbst ein Arbeitsäquivalent. Denn die polarisirten Platten sind nachher, von dem polarisirenden galvanischen Elemente getrennt, im Stande, selbstständig für eine gewisse Zeit einen elektrischen Strom hervorzubringen, also Wärme im Leitungsdrathe zu entwickeln, beziehlich bei passender Anordnung alle anderen Formen der Arbeit zu leisten, welche galvanische Ströme leisten können. Im Zustande der Polarisation haben wir es offenbar mit einer veränderten Anordnung der ponderablen Atome u. der Elektricitäten in der Zersetzungszelle und an ihren Elektroden zu thun, über deren besondere Beschaffenheit wir hier weiter keine specielleren Annahmen zu machen oder Vermuthungen aufzustellen nöthig haben, so lange es sich nur um Berücksichtigung der Arbeitswerthe handelt. Der Zustand der Polarisation ist zu betrachten als ein neuer Gleichgewichtszustand, dem die Zersetzungsquelle unter dem Einflusse der Elektrisirung der Elektroden zustrebt, und der, wenn die in den Elektroden angehäufte Elektricität sich entladen kann, wieder in den Zustand elektrisch-neutralen Gleichgewichtes zurückstrebt. Da aber zur Herstellung eines veränderten Gleichgewichtes in einem begrenzten Systeme von Körpern, wie die Zersetzungszelle ist, immer nur ein endlicher Betrag von Arbeit nöthig ist, so kann die Herstellung der Polarisation immer nur einen Strom von endlicher Dauer geben, oder einen solchen, dessen Intensität sich asymptotisch der Null nähert, und der polarisirende Strom könnte im Ganzen nur eben so viel Elektricität in der einen Richtung strömen machen, als der depolarisirende in der entgegengesetzten Richtung.

In so weit dies der Fall ist — und des Vfs. Versuche zeigen, dass man in gasfreien Flüssigkeiten und bei gasfreien Elektroden einem solchen Zustande wenigstens

---

Favre nur 23205 Wärmeeinheiten. Dem entsprechend ist auch eine elektromotorische Kraft von mindestens anderthalb Daniell's nöthig, um die schwächste dauernde Wasserzersetzung zu unterhalten.

sehr nahe kommen kann — wirkt die Zersetzungszelle wie ein Condensator von sehr grosser Capacität. In der That, wenn man nach der gewöhnlichen Vorstellungsweise negativ geladenen Sauerstoff der einen Elektrode, positiv geladenen Wasserstoff der anderen Elektrode genähert denkt, aber so, dass ein Austausch der Elektricität zwischen der Elektrode und den genannten Bestandtheilen des Wassers nicht möglich ist, so wird sich auf der Elektrode selbst die entsprechende Menge der entgegengesetzten Elektricität anhäufen können und jede Elektrode würde dann mit der Flüssigkeit einen Condensator von verschwindend kleiner Dicke der isolirenden Schicht und eben deshalb von ungeheurer Capacität bilden. Diese Analogie ist neuerdings von VARLEY und MAXWELL betont worden.

In der That entsprechen die Erscheinungen, die bei Einschaltung eines polarisirbaren Plattenpaares in einen Stromkreis entstehen, in ihren Hauptzügen denen, welche ein Condensator von sehr grosser Capacität darbieten würde. Der polarisirende Strom ist der Strom, welcher den Condensator ladet, der depolarisirende der, welcher ihn entladet. Man muss sich die Capacität des Condensators nur so gross vorstellen, dass seine Ladung und Entladung wahrnehmbare Zeiträume, Secunden oder Minuten, in Anspruch nimmt. VARLEY hat versucht, die Capacität eines solchen Condensators zu messen; indessen wird das Folgende zeigen, dass, wenn nicht ganz besondere Vorsichtsmaassregeln bei den Versuchen gebraucht werden, noch andere Vorgänge eine wesentliche Rolle spielen und das Endergebniss in hohem Grade beeinflussen können.

Die Vorgänge bei wirklichen Versuchen mit polarisirbaren Elektroden unterscheiden sich nun von denen, die an einem gut isolirten Condensator vorgehen, dadurch, dass der ladende Strom viel länger dauert als der entladende, langsamer abnimmt als der letzte und eigentlich nie aufhört. In dieser Beziehung erscheint eine Zelle mit polarisirbaren Platinplatten einem Condensator mit schlecht isolirender Zwischenschicht ähnlich, und selbst die Erscheinungen des elektrischen Rückstandes finden ihr Analogon in der nach jeder Unterbrechung des Stromes neu hervortretenden Verstärkung der Polarisation.

Es läge nahe, bei einer polarisirten Zersetzungszelle denselben Grund für die Fortdauer des ladenden Stromes anzunehmen, wie für einen schlecht isolirenden Condensator, nämlich die Existenz einer geringen metallartigen Leitungsfähigkeit in den elektrolysirbaren Flüssigkeiten; was eine Beschränkung der Gültigkeit von FARADAY's Gesetz einschliessen würde. Ehe wir indessen einen solchen Schluss ziehen, ist zu untersuchen, ob nicht noch andere Veränderungen in der Flüssigkeit und in den Elektroden vor sich gehen, welche ähnliche Erfolge haben könnten. Und zwar wäre hier hauptsächlich an die Rolle zu denken, welche die in der Flüssigkeit aufgelösten oder nach GRAHAM's Entdeckung in dem Metalle der Elektroden occludirten Gase spielen können.

Es ist bekannt, dass die galvanische Polarisation einer Platinplatte, welche als Wasserstoffelektrode in einer Zersetzungszelle dient, durch directe Berührung mit dem Sauerstoffe der Luft, durch Zuleiten lufthaltigen Wassers und durch Berührung von solchen Flüssigkeiten, welche Sauerstoff chemisch gebunden enthalten, ihn aber an den ausscheidenden Wasserstoff abgeben können, vermindert oder aufgehoben wird.

Dasselbe gilt für die Sauerstoffpolarisation einer Platinplatte, wenn sie mit im Wasser gelösten Wasserstoffe oder anderen chemischen Verbindungen in Berührung ist, welche Sauerstoff aufnehmen können.

Ausserdem wissen wir, dass das Platin nach GRAHAM's Entdeckung, wenn auch in geringerem Maasse als das Palladium, die Fähigkeit hat, Wasserstoff in seine Masse aufzunehmen. Die Aufnahme von Sauerstoff, welche wir beim geschmolzenen Silber kennen, konnte für das Platin auf chemischem Wege allerdings durch GRAHAM nicht direct nachgewiesen werden; doch scheinen die im Folgenden zu beschreibenden Polarisations-Erscheinungen anzuzeigen, dass für den Sauerstoff ganz ähnliche Ver-

hältnisse wie für den Wasserstoff bestehen, und dass nur die Menge des vom Platin zu occludirenden Sauerstoffes viel geringer ist als die des Wasserstoffes.

Wenn nun ein elektrischer Strom durch eine Wasserzersetzungszelle geht, deren Flüssigkeit Wasserstoff gelöst enthält oder deren Platinelektroden ihn occludirt haben, so wird an derjenigen Elektrode, zu welcher der Strom den Sauerstoff hindrängt, dieser wieder zu Wasser werden können, indem eine entsprechende Menge gelösten Wasserstoffes aus der Flüssigkeit oder occludirten Wasserstoffes aus der Elektrode dazu verbraucht wird. Andererseits wird statt dieses bisher freien (wenigstens nicht mit Sauerstoff chemisch vereinigten) Wasserstoffes eine gleiche Menge elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes an der anderen Elektrode wieder erscheinen, und entweder in der Flüssigkeit sich lösen, oder wenn Zeit und Raum dazu ist, in der Platinelektrode selbst hineingedrängt werden. Obgleich hierbei also Elektrolyse in der Flüssigkeit stattfindet, so kommen doch schliesslich die beiden Producte der Elektrolyse nicht zum Vorschein; sondern das Endresultat ist, dass freier Wasserstoff an oder in der einen Elektrode verschwindet und an oder in der anderen in vermehrter Menge auftritt. Vf. schlägt vor, für diesen Vorgang, der bei den Polarisationsströmen eine hervorragende Rolle spielt, den Namen der *elektrolytischen Convection* zu gebrauchen. Es ist bei diesem Processe daher auch von der den Strom treibenden elektromotorischen Kraft nicht die Arbeit gegen die chemischen Verwandtschaftskräfte des Wasserstoffes und Sauerstoffes zu leisten, welche geleistet werden muss, wenn Wasser in diese seine beiden Elemente endgültig getrennt werden soll, und elektrolytische Convection kann deshalb durch eine schwache elektromotorische Kraft unterhalten werden, welche durchaus nicht im Stande ist, Wasser wirklich zu zersetzen, wie z. B. durch die Kraft von einem Daniell'schen Elemente.

Das Gleiche gilt, wenn die Flüssigkeit sauerstoffhaltig ist oder die Platinplatten Sauerstoff occludirt enthalten sollten. Dann verschwindet durch die elektrolytische Convection freier Sauerstoff auf der einen Seite, während die gleiche Menge auf der anderen Seite zum Vorscheine kommt.

Der auf solche Weise bei dem Vorgange der Convection an der einen Elektrode frei gewordene Wasserstoff oder Sauerstoff ist, so weit er nicht in der Elektrode occludirt wird, offenbar ebenso frei, in der Flüssigkeit zu diffundiren, durch Strömungen derselben fortgeführt zu werden, beziehlich sich als Gas zu entwickeln, wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, wie die bei der gewöhnlichen Elektrolyse entwickelten Gase. Indem er in der Flüssigkeit diffundirt, wird er auch wieder zur anderen Elektrode gelangen können, um wieder der elektrolytischen Convection zu verfallen und auf diese Weise in fortdauerndem Kreislaufe einen gewissen Grad elektrischer Strömung unterhalten können.

Ein Daniell'sches Element kann also in einer Wasserzersetzungszelle mit Platinelektroden nicht blos dann, wenn die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung ist, einen nie aufhörenden schwachen Strom unterhalten, sondern auch in einem vollkommen abgeschlossenen Gefässe, wenn dessen Elektroden mit Sauerstoff gesättigt sind und seine Flüssigkeit Sauerstoff aufgelöst enthält.

Der Apparat, mit dem Vf. Versuche in dieser Richtung angestellt hat, war ein mit einer Quecksilber-Luftpumpe verbundenes und hermetisch geschlossenes Voltameter, welches zwei grosse, cylindrisch zusammengebogene Platinplatten von annähernd 180 und 300 Quadratctmtr. Fläche enthielt, die durch eingeschmolzene Platindräthe nach aussen hin Ableitung hatten. Die Flüssigkeit in diesem Voltameter reichte nach unten bis an das Quecksilber der Pumpe, mit dem sie gehoben und gesenkt wurde, während die über der Flüssigkeit sich ansammelnden Gase durch einen besonderen Hahn immer wieder entfernt werden konnten. So war es möglich, über der Flüssigkeit immer wieder ein nur Wasserdämpfe enthaltendes Vacuum herzustellen und die Flüssigkeit allmälig von jeder Spur aufgelösten Gases zu befreien,

Sauerstoffsättigung der Platten erreicht man dadurch, dass man mehrere Tage lang an ihnen beiden durch einen schwachen Strom, der durch einen eingeschobenen Platindrath als Wasserstoffelektrode eingeleitet wird, Sauerstoff entwickelt. Vf. hat wochenlang einen nur durch elektrolytische Convection unterhaltenen Strom unter dem Einflusse eines begrenzten Sauerstoffvorrathes in hermetisch abgesperrter Flüssigkeit bestehen sehen. Charakteristisch für den Einfluss der Flüssigkeit ist hierbei, dass jede mechanische Bewegung derselben, namentlich aber auch circulirende Bewegungen, die durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden, den Strom erheblich verstärken. Dies fällt in gasfreien Flüssigkeiten so gut wie ganz fort.

Viel wirksamer als Sauerstoff ist in dieser Beziehung Wasserstoff, weil er sich in sehr grosser Menge in den Platten ansammeln kann. Bei reichlicher Sättigung der Platten und der Flüssigkeit mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoffe verhält sich eine solche Zersetzungszelle gegen schwächere Ströme Stunden lang oder selbst Tage lang wie ein unpolarisirbares Element ähnlich einer Silberlösung zwischen Silberelektroden. Man kann, trotzdem sie eingeschaltet ist, Widerstandsmessungen in ihrem Kreise mit der vollkommensten Genauigkeit ausführen, und sie zeigt nach Unterbrechung des Batteriestromes kaum eine Spur von Polarisation. Bisher ist es dem Vf. besser gelungen, diesen Zustand der Wasserstoffsättigung unter Anwendung von verdünnter Schwefelsäure als elektrolytischer Flüssigkeit hervorzurufen, denn mit destillirtem Wasser.

Die Constanz des Stromes findet aber ihr Ende, wenn durch die Convection des Wasserstoffes der Vorrath desselben in der einen Platte anfängt sparsam zu werden.

Unter diesen Bedingungen kann man auch zuweilen bei Anwendung nur eines, aber gut leitenden Daniell'schen Elementes Entwickelung von Wasserstoff als Gas an der Platte beobachten, zu der er hingeführt wird, also scheinbare Wasserzersetzung. Dass dies vorkommt, ist schon von früheren Beobachtern gesehen worden, aber ohne nähere Feststellung der Bedingungen.

Nur wenig anders verlaufen die Dinge, wenn ohne Veränderung des Zustandes der Elektroden die elektrolytische Flüssigkeit gasleer gemacht wird dadurch, dass man sie wochenlang im Vacuum der Quecksilberpumpe erhält. Stark verdünnte Schwefelsäure gelang es so frei von Gas zu machen, dass sie beim Auspumpen sich nicht mehr vom Gefässe loslöste, sondern unter dem negativen Drucke einer Quecksilbersäule von 60 Mmtr. noch nicht zerriss. Aber auch bei Anwendung von destillirtem Wasser hat der Vf. es stets dahin bringen können, dass die aus dem Wasser etwa noch entweichenden Spuren von Luft im Laufe von 3 bis 4 Tagen den Druck in dem Vacuum, dessen Volumen etwa ein Sechstel von dem der Flüssigkeit betrug, und welches nur Wasserstoff enthielt, nicht mehr in wahrnehmbarer Weise steigerten.

Auch noch unter diesen Umständen traten, wenn die Platten mit einem der beiden Gase reichlich beladen waren, Ströme ein, welche mehrere Tage dauern konnten, aber doch schliesslich bis zu nicht mehr wahrnehmbarer Stärke herabsanken. Der hierbei gebrauchte Multiplicator zeigte einen Grad Ablenkung, wenn ihn ein Strom durchfloss, der in 24 Stunden 0,03 C.-C. Wasserstoff zu entwickeln im Stande war. Ein zweiter Unterschied besteht darin, dass, wie schon bemerkt, die Verstärkung des Stromes durch Bewegung der Flüssigkeit fortfiel.

Dagegen zeigte sich in diesen Fällen der Einfluss der in den Platinplatten occludirten Gase sehr deutlich, wenn man die Grösse des in ihnen beiden enthaltenen Gasvorrathes veränderte. Zu dem Ende führte man bei anfänglicher Sauerstoffbeladung der Platten an beide leitend verbundene Platten auf elektrolytischem Wege kleine Mengen Wasserstoff. Die zweite Elektrode war das mit ein wenig Zink versetzte Quecksilber, die elektrolytische Flüssigkeit war destillirtes Wasser. Je öfter man das that, desto kürzer wurde sowohl der Strom, den ein Daniell'sches Element in dem Voltameter hervorrief, als auch der Depolarisationsstrom nach Ausschaltung

des Daniell's. Dieselben Stadien der Stromstärke, die Anfangs bei reichlicher Sauerstoffbeladung in 24 Stunden durchlaufen waren, wurden schliesslich bei möglichst gereinigten Platten in 18 Minuten durchlaufen. Führte man aber, nachdem dieses Stadium eingetreten war, noch weiteren Wasserstoff an die Platten, so stieg wieder die Stromesdauer, weil nun Wasserstoffbeladung der Platten eintrat. Uebrigens glaubt Vf. hierbei noch nicht das Minimum der Gasbeladung der Platten erreicht zu haben, weil auch bei dem Minimum der Stromesdauer, das er erreichte, ein kleiner Unterschied in der Zeitdauer zu Gunsten des polarisirenden Stromes im Vergleiche mit dem depolarisirenden bestehen blieb. Es ist aber eine sehr langwierige Arbeit, dieses Minimum herzustellen, weil die Gase sich im Metalle ausserordentlich langsam vorwärts bewegen, wenn sie durch keine äussere elektromotorische Kraft gedrängt werden; die letzten Reste derselben fortzuschaffen ist deshalb äusserst zeitraubend.

Um diese Langsamkeit der Gasbewegung zu zeigen, führt Vf. noch Folgendes an: Polarisirte Platinplatten, in den gewöhnlichen lufthaltigen Flüssigkeiten stehend, verlieren ihre Polarisation anscheinend in wenigen Stunden oder selbst Minuten, wenn sie miteinander leitend verbunden werden. Auf diesem Umstande beruhte ja z. B. die Brauchbarkeit der von DU BOIS-REYMOND früher gebrauchten polarisirbaren Elektroden für thierisch-elektrische Versuche. Dagegen in gasfreier Flüssigkeit schwindet die Polarisation Anfangs zwar schnell, später aber sehr langsam. Vf. hat in einem solchen Falle den depolarisirenden Strom 16 Tage lang am Multiplicator beobachtet. Aus den elektrolytischen Aequivalenten des vorher zur Polarisirung der Platten gebrauchten Stromes und des nachher noch bestehenden Depolarisationsstromes ergab sich, dass noch Monate vergehen mussten, ehe ein so schwacher Strom, wie der letztgenannte, den Rest der noch vorhandenen Gasbeladungen hätte beseitigen können.

Die Erscheinungen, welche bei der Polarisation denen des Rückstandes in einer Leydener Flasche ähnlich sind, erklären sich durch die Occlusion der Gase. Wenn Wasserstoff in eine Platinplatte hineingedrängt wird und man den Strom einige Secunden unterbricht, so hat das Gas während dieser Unterbrechung Zeit, sich weiter in das Innere vorzuschieben und dadurch seine Dichtigkeit in den oberflächlichen Schichten zu vermindern. Schliesst man den Stromkreis wieder, so ist der Widerstand gegen das Eindringen neuen Wasserstoffes dadurch vermindert worden, der Strom wird stärker sein können. Umgekehrt kann der Depolarisationsstrom das bis zur Oberfläche vorgedrungene Gas beseitigen: unterbricht man ihn, so wird der von innen langsam herandrängende Wasserstoff sich an der Oberfläche anhäufen u. deren Polarisation verstärken können. Es ist bekannt, dass hinter einer Sauerstoffpolarisation in einer Platinplatte noch gleichzeitig eine ältere Wasserstoffpolarisation bestehen kann, welche letztere zum Vorscheine kommt, wenn erstere geschwunden ist, und umgekehrt.

Nach des Vfs. Ansicht erklären sich die hierher gehörigen Erscheinungen ohne Schwierigkeit, wenn man für die Fortbewegung der in den Metallen occludirten Gase dieselben Gesetze wie für die Wärmeleitung annimmt.

Endlich ist zu bemerken, dass in diesen Fällen, nachdem der condensatorische Strom verlaufen ist, d. h. die nur an der Oberfläche der Platten gebundenen Elektricitätsmengen entladen sind, weitere Strömung nur noch eintreten kann in dem Maasse, als noch Gasquanta aus dem Innern des Metalles an die Oberfläche dringen. Wenn dies nur noch sehr langsam geschieht, so wird die Stromstärke in dem Kreise so gut wie unabhängig von seinem Widerstande, so dass in des Vfs. Versuchen Einschaltungen von 20 bis 60 Meilen Telegraphendrath zwar für einige Secunden die Nadel des Multiplicators zurückweichen machten, sie dann aber bald wieder auf ihre frühere Ablenkung kommen liessen. Der Widerstand des übrigen Stromkreises betrug dabei etwa nur 2 Meilen desselben Drathes; das Verhalten der bei wechselndem Widerstande im Kreise eintretenden dauernden Stromstärken war eben so, als be-

stände an der Oberfläche der Platten ein Uebergangswiderstand, gegen den 40 bis 60 Meilen Drath verschwindend klein waren. Dieser ungeheure scheinbare Uebergangswiderstand bestand aber nur für die gerade vorhandene Stromrichtung; sowie man einen Strom von entgegengesetzter Richtung hervorrief, war nichts von einem solchen Widerstande vorhanden. Dies gilt nicht nur für Platinelektroden, die durch ein Daniell'sches Element nahehin bis zum Maximum polarisirt sind, sondern auch für solche, die sich bis beinahe zum Verschwinden der Polarisation wieder depolarisirt haben und also ihrem natürlichen Zustande möglichst nahe gekommen sind. (Pogg. Ann. 150. 483.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Wirkung der schwefligen Säure auf das Stickoxyd und über die Anwendung des Stickoxydes zur Regeneration des Mangansuperoxydes aus den Manganlaugen. C. F. KUHLMANN, Fabricant in Lille, welcher Mitglied der internationalen Jury der Wiener Weltausstellung in der Section für chemische Grossindustrie war, hat in einer Sectionssitzung der Gruppen-Jury Folgendes vorgetragen:

„Die nachfolgenden Untersuchungen hatten den Zweck: 1. die Wirkung der schwefligen Säure auf das Stickoxyd oder die salpetrigen Dämpfe bei der Schwefelsäure-Fabrication festzustellen, und 2. ein Verfahren aufzufinden, das Stickoxyd zur Regeneration des Braunsteines aus den Manganlaugen zu benutzen.

I. Nichts ist unbestimmter als die Ursachen, welche eine so grosse Verschiedenheit in der Quantität des Salpeters oder der Salpetersäure, die man in verschiedenen Fabriken benutzt, veranlassen. Man ist dabei nicht über Vermuthungen hinausgekommen. Wohl hat man angenommen, dass dabei ein Theil des Stickoxydes in Stickoxydul übergeht; aber die Verhältnisse, unter welchen diese Reduction vor sich geht, sind unbekannt geblieben. Um zu präciseren Resultaten zu gelangen, hielt der Votragende es für angemessener, statt die aus der Kammer austretenden Gase zu analysiren, direct die Wirkung der schwefligen Säure auf Stickoxyd zu untersuchen. Er benutzte hierzu den Platinschwamm, dessen charakteristisches Verhalten gegen reactionsfähige Gase er schon vor langer Zeit bewiesen hat. Bei diesen Versuchen hat sich ganz unzweifelhaft herausgestellt, dass die schweflige Säure, sogar bei gewöhnlicher Temperatur, das Stickoxyd bis zu freiem Stickstoff reduciren kann. Diese Reduction wird sehr erheblich gesteigert durch die Wärme. Die Reduction des Stickoxydes bleibt überhaupt nur sehr schwer bei der Bildung von Stickoxydul stehen. Dieselben Resultate werden, obgleich schwieriger, auch ohne Platinschwamm erhalten. Für die Fabrication der Schwefelsäure ergiebt sich daraus die wichtige Regel, die schweflige und die salpetrige Säure bei den niedrigsten Temperaturen zusammen zu bringen, bei welchen die Bildung der Schwefelsäure noch erfolgt. Die Zersetzung des Salpeters im Feuer des Kies- oder Schwefelofens ist daher unbedingt zu verwerfen, und wendet man Glover-Thürme an, so ist nur eine schwach mit salpetrigen Dämpfen gesättigte Kammersäure zu benutzen.

II. Bei den Versuchen, das Stickoxyd zur Oxydation des aus den Chlorrückständen durch Kalk gefällten Manganoxyduls zu verwenden, musste zunächst festgestellt werden, ob das Manganoxydul unter Umständen auch eine Reduction des Stickoxydes zu Stickstoff bewirken könne. Zahlreiche Beobachtungen haben es ausser Zweifel gestellt, dass bei dieser Reaction weder Stickoxydul noch Stickstoff gebildet wird. Damit ist denn der Industrie ein unbegrenztes Mittel gegeben, den Sauerstoff der Luft auf das Manganoxydul zu übertragen. Erhitzt man das salpetersaure Manganoxydul auf 200°, so hinterbleibt reines Mangansuperoxyd. Werden die entweichenden Gase genügend mit Luft vermischt, gefälltem Manganoxydulhydrat zugeführt, so entsteht eine neue Menge Nitrat, welche bei 200° Mangansuperoxyd hinterlässt und sämmtliche salpetrigen Dämpfe, aufs Neue verwendbar, wieder ausgiebt. So wäre theoretisch die stete Ueberführung des Sauerstoffes der Luft auf das Manganoxydul festgestellt, und der Vortragende ist augenblicklich damit beschäftigt, die Schwierigkeiten, welche einer technischen Anwendung des neuen Principes im Wege stehen, allmälig wegzuräumen. (BEILSTEIN: Die chem. Grossind. auf d. Weltausst. z. W. 1873.)

Technische Notizen.

Kohle als Enthaarungsmittel statt des Kalkverfahrens. ANDERSEN in Inverkeithing (Schottland) hat entdeckt, dass die im pulverisirten Zustande auf die Haut angewandte Holzkohle Enthaarung bewirkt. Kohle besitzt, wie bekannt, die Eigenschaft, in ihren Poren grosse Quantitäten Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft aufzunehmen und dieser soll in solcher Form eine chemische Wirkung auf die Fettsubstanz, welche sich hauptsächlich in der Nähe der Drüsen an der Haarwurzel befindet, ausüben, indem er angeblich das Fett der Haarwurzeldrüsen zu Kohlensäure und Kohlenwasserstoffverbindungen vergast (?). Es soll also in den Poren der Haut eine Art Verbrennung stattfinden, welche die Fettdrüse zerstört und das Haar löst. „Sollte Jemand, bemerkt das „Currier Journal", an der angeführten Thatsache zweifeln, so möge er mit reiner pulverisirter Holzkohle versuchen und dieselbe mit einer genügenden Quantität Wasser zu einem dünnen Teige anrühren. Er wird finden, dass ein in diese Mischung gelegtes und oft bewegtes Kalbfell in 4 bis 5 Tagen enthaart u. die Schönheit des Resultates ihn in Erstaunen setzen wird, indem die Epidermis der Haut auf einmal ihr Haar lässt. Wir sprechen hierin aus Erfahrung und empfehlen unserem Leser, den Versuch zu machen."

Ein grosser Vortheil der Anwendung der Kohle besteht darin, dass die Haut der weiteren Bearbeitung, welche nach dem Kälken nothwendig wird, nicht bedarf, so dass also die Haut nach dem Abspülen mit Wasser sofort für die eigentliche Gerbung bereit ist. Der einzige Nachtheil der Verwendung der Kohle entspringt daraus, dass dieselbe die Haut nicht schwellt, so dass es schwer ist, die Fleischseite herabzunehmen. Der Werth der Kohle zum Zwecke der Enthaarung ist so gross, dass sie nicht voreilig zu verwerfen ist, weil sie die Haut nicht schwellt. Ehe die Haut mit Kohle behandelt wird, müsste sie 2 bis 3 Tage lang in eine milde Kalkbrühe gelegt werden, so dass dadurch die Schwellung bewirkt wird; schädigen wird dieses Verfahren die Haut durchaus nicht. Die sodann erfolgende Anwendung der Kohle entfernt sowohl sehr schnell das Haar, als sie auch zu gleicher Zeit den Kalk unschädlich macht.

Das „Currier Journal" bemerkt schliesslich: „Wir glauben, dass in der Geschichte der Gerbung dadurch eine neue Aera vorbereitet wird, denn das auf diese Weise enthaarte Leder ist viel näher als anderes." Im „Leather Trader Circular" wird über das neue Verfahren bemerkt, dass es in den gewöhnlichen Kalkäschern ausgeführt werden könne, wenn für eine Temperatur von 10 bis 21°C. gesorgt werde. Im Sommer ist also die gewöhnliche Temperatur ausreichend, mit Ausnahme der kältesten Monate sogar auch während der übrigen Jahreszeiten. Der Gewinn an Zeit ist jedoch grösser, wenn für genügende Wärme gesorgt ist. Die Häute müssen täglich gezogen werden, bis das Haar so lose ist, dass es leicht herausgeht, und hat sich herausgestellt, dass dabei der grösste Theil des Skuds mit der Haarwurzel aus der Haut entfernt wird, so dass dasjenige, was aus der gekalkten Haut gewöhnlich schwierig zu entfernen ist, bei dem in Rede stehenden Verfahren verhältnissmässig wenig Arbeit macht. Die Häute werden alsdann geschabt und des noch an ihnen haftenden Skuds entledigt, und sind alsdann, nachdem sie noch gespült worden, für die Gerbung fertig. Die Häute sind stets weich, als ob sie gebeizt worden, so dass die Fleischseite nicht so tief ist als nach dem Kalken. Wenn die Temperatur 15,5° bis 21°C. beträgt, so genügen höchstens 4 oder 5 Tage, um die leichte Enthaarung zu bewirken, bei 4,5° bis 10°C. Wärme sind gewöhnlich 7 bis 8 Tage erforderlich. Eine Beize ist bei diesem Verfahren nicht erforderlich; sobald die Häute die Schabewerkstatt verlassen, müssen sie den Gerbeprocess beginnen. Die Vortheile sind also kurz gefasst folgende: Grosse Ersparniss an Zeit und Arbeit; Gewichtsgewinn von $^1/_2$ bis 1 Pfd. pro Haut; angenehmere und gesundere Arbeit, weil jeder üble Geruch vermieden wird; vollkommene Sicherheit der Einwirkung der Brühen, ohne Flecke zu hinterlassen, es wirkt wie Beize bei gekalkten Waaren; das Spalten mit der Maschine ist leichter, da das Fleisch enger ist; die verwendete Kohlenmasse ist so billig wie Kalk, wenn die in Gebrauch genommene Quantität, welche wieder verwendet wird, in Betracht gezogen wird.

Zwei Edinburger Gerber haben erfolgreiche Versuche mit dem neuen Verfahren gemacht und darüber a. a. O. Gutachten ausgestellt. Die englische Gerber-Zeitung vergleicht das Kalken mit dem neueren Verfahren und sagt, dass in Bezug auf die erhaltene Qualität des Leders die neue Methode den Vorrang beanspruchen darf, dass der Fabrikant ausserdem besseres Gewicht und ein für den Verarbeiter angenehmeres Fabrikat erziele. Auch die Wirkung der Kohle auf Häute, welche eine theilweise Kalkung, vielleicht 1 oder 2 Tage, erfuhren, um das Fleisch hart zu machen und dadurch das Schaben zu erleichtern, ist sehr bemerkbar. Die Haut wird dadurch erweicht und der Kalk entfernt; da das Albumin nicht angegriffen wird, so wird die Qualität des Leders eine viel bessere. Die Beize wird mit ihren üblen Folgen erspart und eine Vermehrung des Gewichtes erzielt. Leichtes Sohlleder, welches ungefähr 5 Monate gegerbt worden und über 2 Pfd. mehr Gewicht erzielte, wurde zu Damen-Schuhwaaren und zu Herren-Innensohlen verwandt. Das Leder liess sich sehr gut bearbeiten, wie der Schuhmacher versicherte; ein Aufreissen beim Nähen fand nicht Statt, das Nähen ging sogar sehr leicht von Statten und die Tragfähigkeit ist eine sehr befriedigende. Kidleder, welche zu Hinterstücken für Herren-Stiefeletten verwendet wurden, wurden stumpf gegen das Blatt von Kalbleder gesetzt, ohne dass auch nur ein Stich verloren ging. Es er-

hielt mit geringer Mühe grossen Glanz und sah wie französisches Kalbleder aus. Diese Eigenschaften zeigten sich bei allen Ledersorten.

In einer weiteren Mittheilung wird über die Art und Weise der Ausführung bemerkt: Die Kohle (animalische oder vegetabilische) kann im Uebermaasse angewandt werden, da sie ätzende oder verletzende Eigenschaften nicht besitzt; es genügen jedoch auf jede Haut 6 bis 10 Pfd. mit der gewöhnlichen Quantität Wasser; eine Temperatur von 15,5 bis 21° C. scheint die zweckmässigste zu sein. Diese Temperatur wird am besten durch Dampf zur Wirkung gebracht, indem die Gruben während des Verfahrens bedeckt werden. Die Wirkung scheint darauf zu beruhen, dass eine Stoffzersetzung in dem äusseren Zellengewebe der Haut stattfindet, indem diese Substanz im frischen Zustande der Haut coagulirt ist und dadurch die Haare festhält. Der in der Kohle enthaltene Sauerstoff bringt in Verbindung mit der Wärme die genannte Wirkung hervor und die Poren der Kohle nehmen den Stoff auf, welcher, wenn er in der Haut bliebe, zur Zersetzung derselben beitragen würde. Ueber die Behandlung der Häute mit Kohle nach dem Kalken von einigen Tagen sagt ein Lederfabrikant, dass er über 50 südamerikanische schwere Häute mit Kohle, pro Stück 10 Pfd., drei Tage behandelte, nachdem sie vier Tage gekalkt worden waren. Die Häute enthaarten sehr gut, so dass er einen anderen Posten Häute auf gleiche Weise behandeln wollte. Es soll durch die Kohle nach dem Kalken das Albumin, sowie ein grosser Theil des gelatinösen Faserstoffes vor der Zerstörung erhalten und eine bessere und schnellere Gerbung erzielt werden, da in der Haut kein Kalk zurückbleibt, welcher die Wirkung der Gerbsäure neutralisirt; ausserdem wird die Kothbeize entbehrlich. (Deutsche Gerber-Ztg.; durch Pol. Notizbl. **28.** 321.)

Ueber einige Anwendungen der Fleischextract-Rückstände, von Aug. Vogel. Eine grosse Errungenschaft der landwirthschaftlichen Thierzüchtung verspricht der bei der Fabrication von Fleischextract bleibende Rückstand zu werden, welcher seither theils verbrannt, theils in den Fluss geworfen wurde, in neuerer Zeit auch als Stickstoffdünger untergeordnete Verwendung fand. Auf Veranlassung J. v. Liebig's sind diese Rückstände ihres enormen Nährstoffgehaltes wegen nach Zusatz der fehlenden Salze als Futtermittel zur Verwendung gebracht worden; in der Central-Versuchsstation zu München an Schweinen ausgeführte Versuche gaben überraschende Erfolge. (Ztschr. des landw. Vereins in Bayern, Jan. 1873. S. 3.) Vielleicht kann man die erwähnten Rückstände auch als Nahrung für Menschen verwenden, indem man sie dem zur Brotbereitung bestimmten Mehle hinzufügt. Der Vf. hat zwei Versuche in dieser Richtung anstellen lassen; bei dem ersten derselben wurde dem zum Backen bestimmten Roggenmehle $^1/_8$, bei dem zweiten $^1/_4$ seines Gewichtes an Fleischextract-Rückständen beigemengt. In beiden Fällen wurde durch diesen Zusatz keine bemerkbare Veränderung in der Plasticität und Entwickelungsfähigkeit des Teiges hervorgebracht, und die auf solche Weise erhaltenen Brode unterscheiden sich dem Ansehen und dem Geschmacke nach nicht von dem aus demselben Roggenmehle ohne Zusatz von Fleischmehl gebackenen Brote. Selbstverständlich wurde durch diese Beimengung der Stickstoffgehalt des Brotes wesentlich vermehrt, da die Fleischextract-Rückstände 12 p. c. Stickstoff, d. i. über 75 p. c. Albuminate, enthalten. Dieser Gegenstand ist um so wichtiger, da in Aussicht steht, dass man die Fleischextract-Rückstände fernerhin in grösster Menge durch den Handel wird beziehen können. Den Fleischextract-Rückständen dürfte nach der Ansicht des Vfs. auch eine technische Anwendung vorbehalten sein, nämlich zur Darstellung einer sehr aschenarmen thierischen Kohle. Die Fleischextract-Rückstände lassen nämlich, wenn sie auf mechanischem Wege möglichst vom beigemengten Sande befreit sind, beim Verbrennen nur ungefähr 2 p. c. Asche zurück und hinterlassen bei gelindem Glühen in halb verschlossenen Tiegeln 22 bis 24 p. c. einer porösen glänzenden Kohle, über deren Entfärbungsvermögen der Vf. demnächst Mittheilung machen wird. (Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt 1873. 215.)

Verarbeitung der in den Gasanstalten ausgenutzten Laming'schen Masse. Die chemische Fabrik von Kunheim in Berlin verarbeitet seit 3 bis 4 Jahren auch die Laming'sche Masse der Gasanstalten. Das Gemenge von Eisenoxyd und Kalk, woraus dieselbe im Wesentlichen besteht, nimmt bald eine grosse Menge Ammoniak, Schwefel und Cyanverbindungen auf. Durch Waschen mit Wasser werden die Ammoniaksalze ausgezogen und für sich gewonnen. Der Rückstand lässt, mit Kalk zersetzt, ein Doppelcyanür in Lösung gehen, aus welchem durch Fällen mit schwefels. Kali gelbes Blutlaugensalz dargestellt wird. Das Ungelöste, geröstet, führt seinen sämmtlichen Schwefel der Bleikammer zu, und es hinterbleibt endlich ein zum Reinigen des Gases sehr geeignetes Eisenoxyd. Nebenbei lässt sich auch Schwefelammonium und durch directes Behandeln mit Salzsäure Berlinerblau darstellen. (Beilstein, Die chem. Grossind. auf der Weltausst. zu Wien 1873.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 7. **Chemisches** 18. Februar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber die zufälligen Resultate von Dank's Puddelverfahren, von Th. M. Drown. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

N. Ley, Zur Frage über die *optischen Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe*. (Ber. Chem. Ges. **6**, 1362.)

Du Bois-Reymond, Bemerkungen über *aperiodische Bewegung gedämpfter Magnete*. (Berl. Monatsber. 1873. 748.)

Riess, Ueber das *Spiel der Elektrophormaschinen* und die *Doppelinfluenz*. (Berl. Monatsber. 1873. 765.)

Dove, Ueber das *barometrische Minimum* am 22. Novbr. 1873. Das bereits am 21. Nov. von seiner Höhe über dem mittleren Stand herabsinkende Barometer fiel am 22., als der heftige Aequatorialstrom seinen Wasserdampf in starkem, in Regen sich verwandelnden Schneetreiben verlor, so schnell, dass es schon 1 Uhr Nachm. 326,08‴ (auf 0° red.) stand und 6 Uhr 30′ das auffallende Minimum 321,02‴ erreichte. Solche Südweststürme sind unseren nordd. utschen Küsten vorzugsweise dann gefährlich, wenn der den Aequatorialstrom nachher verdrängende Polarstrom jenem gerade entgegenwehend die eigenthümliche Form hervorruft, welche Vf. „Staustürme" genannt hat. Der Wind geht dann schnell durch W. nach NW. herum mit rasch steigendem Barometer und das Einbrechen des NW. ist eben die Zeit der grössten Gefahr. Die Barometercurve ist dann, graphisch dargestellt, mit einem tiefen Thale mit zu beiden Seiten steil abstürzenden Seitenwänden zu vergleichen. Befinden wir uns hingegen mehr in der Mitte des breiten Aequatorialstromes, so behält das Barometer längere Zeit bei dann wenig bewegter Luft einen sehr niedrigen Stand. Es steigt langsam und weniger stetig. Dies war zum Glück am 22. der Fall. Es stand Abends 8 Uhr 40′ 321,50‴, am 23. 7 Uhr Morgens 326,86‴. Der einbrechende W. u. NW. erzeugte daher zwar Schiffbrüche an den englischen, holländischen und holsteinischen Küsten und von Cuxhaven an, wo in der Nacht vom 23. zum 24. der zum Schutze der Hafenanlagen gezogene Seedeich in einer Länge von etwa 200 Fuss fortgespült wurde, in der Elbe bis Hamburg eine Sturmfluth, welche bei schnell steigendem Barometer gewiss verderblicher geworden wäre.

Vf. hat seit 1828 durch mannigfache Beispiele nachgewiesen, dass, wie es die (Pogg. Ann. **13**, 583) gegebene Theorie der Parallelströme erheischt, warme, den Polargegenden zufliessende Ströme seitlich begrenzt sind durch in entgegengesetzter Richtung fliessende kalte Luftströme, welche, wenn sie nicht von NO. nach SW., sondern von O. nach W. sich bewegen, den Aequatorialstrom Anfangs stauend endlich von diesem durchbrochen werden. Welche Richtung in dem vorliegenden Falle diese kalten Ströme gehabt haben, lässt sich bei dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmateriale nicht genauer erörtern. Dass sie aber vorhanden gewesen, geht deutlich daraus hervor, dass in Moscau am 21. und 22. die auffallend niedrige Temperatur —21°4 und —19°6 R. beobachtet wurde, eine Kälte, die, so viel Vf. weiss, um diese Zeit dort noch nicht wahrgenommen worden ist. (Berl. Monatsber. 1873. 775.)

3. Anorganische Chemie.

H. Hager, *Befreiung der Salzsäure von Arsen.* Die von Bettendorf hierzu empfohlene Methode ist in chemischen Laboratorien nicht gebräuchlich. Eine ähnliche Reinigungsmethode ist in neuerer Zeit von Engel angegeben, welche aber an Stelle des Zinnchlorürs das Kalihypophosphit (unterphosphorigs. Kali) zur Fällung des Arsens anwenden lässt. 0,4 bis 0,5 des Salzes auf 100 rohe Salzsäure sollen die Abscheidung des Arsens erreichen lassen. Wie Vf. findet, kann man das Kalisalz auch durch das entsprechende billigere Kalksalz ersetzen. Die Ausscheidung des Arsens erfolgt besonders bei gelinder Erwärmung der Salzsäure vollständig und in ähnlicher Weise wie in der Bettendorf'schen Methode. Durch Filtration der Säure durch Sand wird das Arsen beseitigt. Wenn man die Salzsäure nun der Destillation unterwirft, so enthält das Destillat Spuren Phosphorigsäure oder das Destillat entwickelt mit Zink ein Wasserstoffgas, welches Silbernitratpapier schwärzt, wenn auch Schwefligsäure nicht gegenwärtig ist. Enthält also die Salzsäure keine Schwefligsäure, so muss sie dennoch so behandelt werden, als ob sie von Schwefligsäure zu befreien wäre. Man versetzt die durch Filtration von dem Arsenmetalle befreite Salzsäure mit ca. 0,2 pro Mille oder so viel Kalichlorat, dass nach eintägigem Stehenlassen eine Spur freies Chlor vorhanden ist, welches man durch Digestion mit Kupferstreifen beseitigt. Man sollte immer nur dann zur Rectification einer Salzsäure schreiten, wenn diese mit Zink und Wasser in Berührung ein Wasserstoffgas entwickelt, welches sich gegen Silbernitratpapier indifferent verhält. (Pharm. Centralh. **15**. 27)

W. Ramsay, Ueber *Phosphorantimon.* Vor kurzer Zeit kündigte J. V. Janowski an, dass er Phosphorarsen durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Phosphorchlorür erhalten habe. Schon vor einigen Monaten gelang es einem Studirenden im Laboratorium zu Glasgow, R.W. **Em. Macivor**, die analoge Antimonverbindung darzustellen durch Einwirkung von Phosphor auf Antimonbromür, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst. So erhalten, stellt es ein rothes, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver dar, das nach der Formel PSb zusammengesetzt ist. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1362.)

Aug. Vogel, *Fällung der Kochsalzlösung durch Ammoniumdicarbonat.* Auf der Zersetzung des Kochsalzes durch Ammoniumdicarbonat ist neuerer Zeit bekanntlich eine Methode der Sodagewinnung gegründet worden (C.-Bl. 1873. 636. 758). Durch die hierbei angebrachten Verbesserungen, vorzugsweise bezüglich der Wiedergewinnung der angewendeten Materialien, scheint dieses Verfahren mit dem bekannten Leblanc'schen in Concurrenz treten zu können. Die ursprünglich zu Grunde liegende Reaction kann durch einen einfachen Versuch, welcher sich auch als *Vorlesungsversuch* eignet, anschaulich gemacht werden. In eine kalt gesättigte Lösung von Kochsalz bringt man ein Stück Ammoniumdicarbonat. Anfangs entsteht keine Reaction, aber alsbald in demselben Maasse, als sich das Ammoniumdicarbonat auflöst, bedeckt sich der Boden des Becherglases, worin der Versuch vorgenommen wird, mit einem feinen weissen Pulver. Beim Erwärmen, so wie auch durch Wasserzusatz, verschwindet dieser Niederschlag vollkommen. Um das Wiederauflösen zu zeigen, ist es allerdings nöthig, zum Versuche chemisch reines Kochsalz anzuwenden, da das gewöhnliche Kochsalz, wie bekannt, Kalksalze enthält, aus welchen durch Ammoniumdicarbonat selbstverständlich kohlensaurer Kalk gefällt wird, welcher durch Wasserzusatz nicht wieder löslich ist. Vermischt man eine conc. Kochsalzlösung mit einer conc. Ammoniumdicarbonatlösung, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einiger Zeit setzt sich ein krystallinischer Bodensatz ab, welcher abfiltrirt, nach dem Glühen stark alkalisch reagirt und mit Säure aufbraust. Somit findet auch beim Vermischen der beiden wässerigen Lösungen von Kochsalz und Ammoniumdicarbonat eine Umsetzung Statt. Schlösing hat bekanntlich schon vor mehr als 30 Jahren auf diese Reaction zur Fabrication von Soda aufmerksam gemacht. Auffallend ist es, dass sich in älteren und neueren Hand- und Lehrbüchern, sogar in Gmelin's Lehrbuche der Chemie, welch letzteres die Reactionen in grosser Vollständigkeit enthält, die Zersetzung des Kochsalzes durch Ammoniumdicarbonat bis jetzt nicht aufgeführt findet. Als historische Bemerkung erwähnt Vf., dass in einer Aufschreibung seines Vaters vom Jahre 1822 unter der Rubrik „Zu vollendende Versuche" sich die Angabe findet: „Conc. Kochsalzlösung wird durch kohlensaures Ammoniak stark gefällt; es wäre zu untersuchen, ob dieser Niederschlag auch mit chemisch reinem Kochsalze entsteht oder nur eine Fällung der kohlensauren Kalkerde aus dem unreinen Kochsalze ist." Hiernach dürfte also die merkwürdige Umsetzung von Kochsalz u. Ammoniumdicarbonat schon vor 52 Jahren beobachtet worden sein, ohne dass dieselbe indess veröffentlicht oder weiter verfolgt wurde. (N. Rep. Pharm. **23**. 3.)

E. Richters und **G. Juncker**, Kritische Beiträge zur Kenntniss des *Chlorkalkes.* Nach den neueren Untersuchungen von Kolb (C.-Bl. 1868. 737) und Göpner (C.-Bl. 1873. 625) ist die ältere Ansicht, nach welcher der Chlorkalk aus einem Gemenge von unterchlorigs. Kalk und Chlorcalcium besteht, als unhaltbar erwiesen. In Einzelheiten weichen aber die beiden genannten Chemiker in ihren Mittheilungen ab. Die Vff. haben daher den Gegen-

stand von Neuem studirt und bestätigen im Allgemeinen die Resultate von Kolb u. Göpner. Ausserdem stellten sie u. A. fest, dass bei Zersetzung einer Chlorkalkflüssigkeit durch freie Säuren ganz nach der Art und Weise des Manipulirens bald Chlor, bald unterchlorige Säure, bald beide zusammen, auftreten können, woraus sich einige der Widersprüche in den Angaben Kolb's und Odling's aufheben. Unter dem Einflusse des Wassers wird die in trocknem Chlorkalke vorhandene bleichende Verbindung in Chlorcalcium u. unterchlorigs. Kalk zersetzt, welche beiden letzteren als solche in der Lösung vorhanden sind. (Pol. J. **210**. 31.)

R. Böttger, Einfachste *Bereitungsweise vollkommen reinen Kupferchlorürs*. Eine von dem Vf. schon in früherer Zeit empfohlene Methode hierzu besteht darin, dass man fein zerriebenen Kupferhammerschlag (sogen. Kupferasche), ein Gemisch von Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallischem Kupfer in einer verschlossenen Flasche mit starker Salzs. übergiesst und von Zeit zu Zeit den Inhalt der Flasche heftig durchschüttelt. Man erhält so schliesslich eine conc. Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, aus der sich beim Eintragen in eine grössere Menge kalten Wassers das reine, in Wasser unlösliche Kupferchlorür in Gestalt eines sehr zarten schneeweissen Pulvers abscheidet. Eine noch einfachere und fast augenblicklich zum Ziele führende Methode ist aber die, dass man eine Auflösung von Kupferchlorid mit einer Lösung von Zinnchlorür vermischt; beide Stoffe setzen sich bei ihrem Aufeinandertreffen in Zinnchlorid und Kupferchlorür um, wobei letzteres in wenig Augenblicken sich aus der Flüssigkeit absondert und schliesslich dann nur noch auf einem Filter mit etwas Wasser ausgesüsst zu werden braucht. (Pharm. Centralh. **15**. 20.)

Aug. Vogel theilt eine von **L. Kalvoda** ausgeführte *Analyse einer falschen Geldmünze* mit, eines 24-Kreuzer-Stückes vom Jahre 1803, 5,155 Grm. schwer. Dieselbe bestand aus 76 Kupfer, 12 Zinn und 16 Zink. (N. Rep. Pharm. **23**. 5.)

4. Organische Chemie.

V. v. Richter, Ueber die *Reaction mit ameisensaurem Natron*. Erwiderung gegen V. Meyer. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1348.)

A. Emmerling, Eine *neue Synthese des Glykokolls*. Diese gelingt durch Einwirkung von Cyangas auf conc. Jodwasserstoffsäure in der Siedehitze nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 5HJ + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4J + J_4.$$

(Ber. Chem. Ges. **6**. 1351.)

E. Baumann, Ueber die *Addition von Cyanamid. Entschwefelung des Sulphoharnstoffes*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1371 u. 1376.)

Aug. Vogel, *Löslichkeit des Stärkemehles in Wasser*. Bei verschiedenen Titrirverfahren kommt Stärkekleister zur Anwendung; es sind daher schon vielfach Methoden angegeben worden, um eine klare und zugleich einigermaassen haltbare Amylonlösung herzustellen, indem zu jeder einzelnen Versuchsreihe dünnen durchsichtigen Stärkekleister ex tempore zu kochen, doch immerhin etwas umständlich ist. Eine als Indicator sehr brauchbare stärkemehlhaltige Flüssigkeit erhält man durch Behandeln gewöhnlicher weisser Oblaten mit Wasser und schwachem Erwärmen. Die Oblaten quellen auf, werden durchscheinend und man gewinnt durch Filtriren, welches rasch von Statten geht, eine vollkommen wasserklare Flüssigkeit. Diese wird durch Jodtinctur tief dunkelblau gefärbt, nicht violet, wie dies bei vorwaltendem Dextringehalte der Fall ist. Schüttelt man Oblatenfragmente in einer Flasche mit kaltem destillirten Wasser, so resultirt nach einigen Stunden ebenfalls eine schnell filtrirende Flüssigkeit, welche die Jodreaction deutlich zeigt. Es scheint dies in der That eine wirkliche Lösung des Stärkemehles in kaltem Wasser zu sein. Um dem Einwurfe zu begegnen, dass Partikel des Amylons nur schwebend in der Flüssigkeit enthalten seien, wurde Wasser, welches einige Zeit ohne Erwärmen mit Oblaten in Berührung gestanden hatte, auf ein doppeltes Filtrum von besonders dichtem Filtrirpapiere gebracht. Auch die hier durchgelaufene ganz wasserhelle Flüssigkeit ergab mit Jodtinctur eine tief dunkelblaue Farbe. Was die Haltbarkeit dieser amylonhaltigen Flüssigkeit betrifft, so ist dieselbe nicht geringer, als die des auf gewöhnliche Weise bereiteten dünnen Stärkekleisters. (N. Rep. Pharm. **23**. 7.)

L. Schad, *Darstellung von Meta-Toluidin aus käuflichem Anilin*. Das Anilin wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in Nitrat verwandelt, die heisse Lösung kalt gerührt, das Krystallmehl abfiltrirt und stark gepresst, der Presskuchen in so viel kochendem Wasser gelöst, dass die heisse Lösung 1,1 spec. Gew. zeigt, dann kalt gerührt, filtrirt und die Krystalle abgepresst. Letztere werden nun in so viel kochendem Wasser gelöst, bis die heisse Lösung 1,075 spec Gew. zeigt, dann kalt gerührt, filtrirt und die Krystalle gepresst. Der Presskuchen wird wieder in kochendem Wasser gelöst, auf 1,05 spec. Gew. gebracht, kalt gerührt und die Krystalle gepresst. Der zuletzt erhaltene Presskuchen

liefert bei Zersetzung mit kaustischer Soda und Rectification ein Oel, das hauptsächlich nur noch mit höher siedenden Basen verunreinigt ist. Um letztere davon zu trennen, verwandelt man das Oel mit Salzsäure von 20 p. c. in das Chlorid, rührt kalt und zieht die Mutterlauge mit der Bunsen'schen Pumpe ab. Die erhaltenen Krystalle werden dann noch zwei Mal in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, jedes Mal kalt gerührt und die Mutterlauge abgesaugt. Nach der Zersetzung der zuletzt erhaltenen Krystalle mit kaustischer Soda und Rectification resultirt ein constant bei 197° siedendes Meta-Toluidin, das weder eine Reaction auf Anilin selbst noch auf Paratoluidin giebt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1361.)

F. Baumstark, *Cholsäure und Proteïnverbindungen.* In seiner ersten Mittheilung über die Constitution der Cholsäure (C.-Bl. 1873. 740) hatte Vf. die Hoffnung ausgesprochen, durch Untersuchung der Producte der trocknen Destillation eines cholsauren Salzes mit überschüssigem Alkali Aufschluss zu erhalten über den Kern der Cholsäure. Der Verlauf dieser Untersuchung hat gezeigt, dass sie an denselben Schwierigkeiten leidet, wie jede Bearbeitung der Cholsäure; zugleich ist Vf. aber zu Beobachtungen gelangt, welche erstens seine Voraussetzung in Bezug auf die Lösung der Frage über die Constitution der Chols. zu rechtfertigen scheinen und zweitens in Verbindung mit dem Vorkommen des von ihm gefundenen neuen Harnbestandtheiles und in Verbindung mit Beobachtungen, die er über Bildung der Hippursäure im Organismus der Menschen und Fleischfresser gemacht, ihn veranlassen, schon jetzt eine Mittheilung zu machen. In Bezug auf die ursprüngliche Frage steht er noch am Anfange ihrer Lösung; doch werden die bisherigen Beobachtungen nicht ohne Interesse sein, weil sie vielleicht den Anstoss zur Lösung einiger der wichtigsten chemischen und physiologischen Probleme, nämlich über *Constitution der Cholsäure und der Eiweissstoffe* und über das Verhältniss beider zu einander bei dem Processe der Verdauung im thierischen Organismus geben werden.

Nachdem Vf. bei der Untersuchung der Producte der trocknen Destillation der Chols. wiederholt auf eine Verbindung mit allen Reactionen des Phenylalkoholes gestossen war, ohne dieselbe doch fixiren zu können, suchte er im ikterischen Harne der Fleischfresser nach ähnlichen Verbindungen, wie sie sich im normalen Kuhharne finden, Phenylsäure, Taurylsäure etc. An deren Stelle aber fand er bedeutende Vermehrung der Hippursäure, jedoch nur dann, wenn eine wirkliche krankhafte Gallenbildung stattfand, nicht dann, wenn einfache Stauung der Galle durch Steinbildung vorhanden.

Dieser Befund veranlasste den Vf., eine Combination zwischen Cholsäure- und Hippursäure-Bildung und Eiweissverdauung (als dem einzigen Nahrungsstoffe, in welchem mit Sicherheit ein aromatischer Kern nachzuweisen) zu versuchen und nach Kühne's Vorgang die Hippursäurebildung an die Stelle der Gallenbildung, d. h. in die Leber zu verlegen und sie als eine gewissermaassen verunglückte Gallenbildung beim Fleischfresser zu bezeichnen.

Dann fand er im icterischen Harne eine Verbindung, die er nach allen von ihm bis jetzt studirten Zersetzungen als ein Homologes des gewöhnlichen Harnstoffes, als das *Diamid der Fleischmilchsäure* oder den *Harnstoff der Fleischmilchsäure* auffassen muss. Im normalen Harne ist diese Verbindung auch vorhanden, doch nur in sehr geringer Menge; ebenso hat er aus dem von ihm untersuchten Harne eines in Folge von Gallensteinen Ikterischen nur wenig gewonnen. Also nach des Vfs. bisherigen Beobachtungen stellt sich das Resultat so: Bei mangelhafter Gallenbildung (Hippursäurebildung) zeigt sich nur mangelhafter Abbau der Eiweissverbindungen. Das Diamid der Fleischmilchsäure ist doch offenbar nur ein nicht ganz abgebautes Diamid der Kohlensäure.

Drittens gaben die Destillationsproducte der cholsauren Salze mit überschüssigem Alkali folgendes Resultat. Es wurde erhalten ein zähflüssiges Oel von neutraler Reaction. Der fractionirten Destillation unterworfen, ging ein Theil schon unter 180° über, während das letzte Destillat erst fast bei Rothgluth gewonnen wurde, indem wenig Kohle in der Retorte zurückblieb. Einzelne Temperaturgrade markirten sich: 150°, 190°, 280°, ohne dass bis jetzt durch fortgesetzte Fractionirung ein Resultat erzielt werden konnte. Die Antheile von niederem Siedepunkte zeigten einen angenehmen aromatischen Geruch und hielten sich unverändert an der Luft, während die von höherem Siedepunkte geruchlos waren und in kürzester Zeit verharzten. Alle bis jetzt gemachten Analysen sprachen für sauerstofffreie Verbindungen.

Eine Erscheinung ist aber im höchsten Grade interessant: Alle Fractionirungen zeigen die Pettenkofer'sche Gallen-Reaction mit Zucker und Schwefelsäure in vollendetem Maasse, dieselbe Reaction wie die reine Cholsäure, die niederen Glieder sofort beim Erwärmen auf 60—70°, die höheren später. Dagegen hält sich die Farbenreaction bei allen besser als bei der Cholsäure, mehrere Tage. Die Eiweissverbindungen zeigen dieselbe Reaction wie die Cholsäure und deren Zersetzungsproducte.

Vf. zieht nun folgenden Schluss: Wir finden den Bestandtheil der Eiweisskörper, der die Pettenkofer'sche Reaction bedingt, in der Cholsäure wieder. Ebenso gut wie der Kern der Cholsäure, ohne die Reactionsfähigkeit auf Zucker und Schwefelsäure zu verlieren, die trockne Destillation mit überschüssigem Alkali verträgt, ebenso wird diese Reactionsfähigkeit auch dem Kerne der Proteïnverbindungen auf dem Wege der Verdauung bleiben,

wenn sie zu Cholsäure werden. (Zwischen Eiweissverdauung und Gallenbildung muss ein sehr enger Zusammenhang vorhanden sein.) Ist dies aber der Fall, dann werden wir durch das Studium der von dem Vf. in Angriff genommenen Cholsäurederivate und durch ähnliche Zersetzungen der Proteïnverbindungen dahin gelangen, uns über den stabilsten Kern der letzteren Kenntniss zu verschaffen. Dahin zielende Versuche denkt der Vf. sofort in Angriff zu nehmen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1377.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

L. Pasteur, Ueber die *Entwickelung der organisirten Fermente*, Bemerkungen gegen A. Trécul. (C. r. **77**. 1441.)

A. Trécul, Erwiderung darauf. (C. r. **77**. 1442.)

Osc. Brefeld, Untersuchungen über die *Alkoholgährung*. Die Resultate einer längeren Versuchsreihe über diesen Gegenstand sind folgende: Die Alkoholhefe hat, wie alle Pflanzen, zu ihrer vegetativen Entwickelung und Vermehrung die Einwirkung des freien Sauerstoffes nöthig. Bei Luftabschlusse, beim Abschlusse von freiem Sauerstoffe kann die Hefe nicht wachsen. Es ist unrichtig, anzunehmen, dass die Hefe statt freien, gebundenen Sauerstoff für ihre Entwickelung und Vermehrung aus sauerstoffreichen Verbindungen, wie z. B. Zucker, entnehmen kann. Es ist weiter unrichtig, dass auf dieser der Hefe zuerkannten Eigenthümlichkeit von gebundenem Sauerstoffe zu vegetiren, zu wachsen, der Process der Gährung beruht. Die nicht wachsende, vom Zutritte des freien Sauerstoffes abgeschlossene lebende Hefe erregt in Zuckerlösung alkoholische Gährung. Die Gährung ist hier der Ausdruck eines abnormalen unvollkommenen Lebensprocesses, bei welchem die zur Ernährung der Hefe nothwendigen Stoffe, Zucker, stickstoffhaltige und mineralische Bestandtheile und freier Sauerstoff, nicht alle gleichzeitig und harmonisch zusammenwirken zum Wachsthum der Hefe. Der hierzu allein oder im Missverhältnisse zu den übrigen Nährsubstanzen aufgenommene Zucker wird von der Hefezelle in Kohlensäure und Alkohol etc. zersetzt wieder ausgeschieden. Die Hefe vermag diesen abnormalen Lebensprocess unter langsamer Abschwächung ihrer Lebenskraft wochenlang fortzusetzen. Die Hefezelle hat eine grosse Anziehung zum freien Sauerstoff, sie vermag in Kohlensäure zu wachsen, die weniger als $^1/_{6000}$ Volumen freien Sauerstoff enthält und den Sauerstoff vollständig aufzunehmen. Diese Anziehung zum freien Sauerstoffe kommt den niederen Pilzen, mit Ausnahme des Mucor racemosus und seinen nächsten Verwandten, nicht zu. Hefe ist durch diese Eigenschaft als ein äussert feines Reagens auf Sauerstoff anzusehen. Durch die starke Anziehung der Hefe zum freien Sauerstoffe verbunden mit ihrer Eigenthümlichkeit, in Flüssigkeiten zu leben, sehr schnell sich zu vermehren und zu wachsen, tritt in den flüssigen Medien, worin die Hefe wächst, leicht Mangel an freiem Sauerstoff und damit die Erscheinung der Gährung ein, wie z. B. in den Brauereien der Technik. Es können daher in einer Flüssigkeit Gährung und Wachsthum der Hefe zugleich eintreten, wenn auch ihre Oberfläche mit der freien Luft in directer Berührung steht. — Weder vom theoretischen noch vom praktischen Gesichtspunkte aus ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass Gährung und Wachsthum in einer Hefezelle zugleich stattfindet, dass also die wachsende Hefezelle den im Missverhältnisse zum gebotenen freien Sauerstoffe aufgenommenen Zucker vergähre. Mit der Alkoholgährung sind eine Reihe von Vorgängen in der Natur unter der allgemeinen Firma „Gährung" zusammengefasst, die ebenfalls an die Gegenwart niederer Organismen, aber unter ganz anderen Bedingungen gebunden sind. Vf. hofft, Gelegenheit zu haben, auch hierüber später die Ergebnisse seiner Untersuchungen mitzutheilen. (Verh. d. phys.-med. Ges. z. Würzburg **5**. 163; N. Rep. Pharm. **23**. 14.)

E. Erlenmeyer, Ueber die *Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöles*. Anfangs der sechziger Jahre hat sich G. F. Walz mit der chemischen Untersuchung der Arnica montana beschäftigt. Aus der Wurzel dieser Pflanze gewann er durch Destillation mit Wasser ein wässeriges sauer reagirendes Destillat und ein ätherisches Oel. Nach den von ihm angestellten Untersuchungen der genannten Flüssigkeiten kam er zu dem Schluss, dass die saure Reaction des wässerigen Destillates von Capron- und Caprylsäure herrühre, und dass das ätherische Oel der Hauptsache nach aus Capronsäure-Caproylester $C_{12}H_{24}O_2$ bestehe. Da es nun von höchstem Interesse ist, die Constitution des Alkohols und der Säure, welche sich aus einem solchen Naturproducte abscheiden lassen, näher kennen zu lernen, unternahm **Sigel** auf des Vfs. Veranlassung, das Wasser und das ätherische Oele der Arnicawurzel einer neuen und genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Es stellten sich aber nach den Angaben von Walz kaum zu erwartende, nach den seinigen total verschiedene Resultate heraus. Zur Darstellung der Untersuchungsobjecte wurde gröblich gepulverte Arnicawurzel mit Wasserdampf destillirt. Es wurde so ein sauer reagirendes Wasser und ein neutral reagirendes Oel erhalten. Das letztere stimmte in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung ganz mit dem Oel überein, das Walz unter den Händen gehabt hat. Diese Uebereinstimmung konnte mit grösstmöglicher Bestimmt-

heit experimentell constatirt werden, da Vf. noch etwa 30 Grm. von dem Oele besass, welches Walz selbst dargestellt hat.

Vf. muss sich darauf beschränken, nur ganz kurz die Resultate anzugeben, welche Siegel bei seiner Untersuchung erhalten hat, da die Details der Arbeit an einem anderen Orte publicirt werden sollen. In dem sauren Arnicawasser ist weder Capronsäure, noch Caprylsäure enthalten, sondern neben einer sehr geringen Menge von Ameisensäure und einer kohlenstoffreicheren Säure, die wahrscheinlich Angelicasäure ist, findet sich darin hauptsächlich *Isobuttersäure.** Diese Säure scheint übrigens in der Arnicawurzel ursprünglich nicht frei vorzukommen, sondern ein Zersetzungsproduct eines in dem ätherischen Oele enthaltenen Isobuttersäureäthers zu sein. Bei der Untersuchung des vollkommenen neutral reagirenden Arnicaöles ergab sich nämlich, dass sich durch Verseifung mit weingeistigem Kali Isobuttersäure abscheiden lässt, die, soweit sich dies bis jetzt feststellen liess, mit einem dem Phlorol gleich zusammengesetzten Phenol esterificirt ist. Die Hauptmasse des Arnicaöles besteht aus dem *Dimethyläther des Thymohydrochinons.* Dieses letztere lässt sich sehr leicht gewinnen, wenn man den bei der Verseifung mit weingeistigem Kali unangegriffen gebliebenen Theil, nachdem er von dem Phenol befreit ist, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Es bildet sich dann Methyljodür und krystallisirtes Thymohydrochinon, das in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem aus dem Thymol resp. Thymochinon dargestellten übereinstimmt.

Wie Vf. schon früher nachgewiesen hat, ist sowohl in dem Nelkenöle, als auch in dem Anisöle eine Methoxylverbindung enthalten, und da auch das Gaultheriaöl Methoxyl enthält, so scheint dieses Radical häufiger in ätherischen Oelen vozukommen. (N. Rep. Pharm. **23**. 1.)

Rob. Pick, Ueber das *Amylnitrit* und seine therapeutische Anwendung. (N. Rep. Pharm. **23**. 11.)

Binz, Ueber die *Zerlegung des Jodkaliums im Organismus.* Ueber das Schicksal des Jodkaliums im menschlichen Organismus besitzen wir zwar noch keine Untersuchungen, gemäss anderweitigen wohl gekannten chemischen Thatsachen aber ist man zu folgenden Vorstellungen berechtigt. Im gesunden Magen wird ein Theil des Jodkaliums in Wasserstoff verwandelt (KJ + HCl + KCl + HJ), ein anderer durch vorhandenes Kochsalz in NaJ übergeführt, ein dritter bleibt, wenn die Dosis stark genug war, unverändert. Alle drei Verbindungen gehen ihrer Natur nach rasch in den Kreislauf über. Die HJ trifft hier disponibles Alkali und bildet wieder NaJ. In den arbeitenden Geweben aber können die beiden Alkaliverbindungen des Jod keinen Bestand haben. Bereits Schönbein hat gezeigt, dass sie durch activen Sauerstoff zerlegt werden. Das Nämliche muss in unsern Drüsen u. s. w. geschehen, denn unter Bedingungen, die viel weniger energischer Natur sind, geschieht es schon, wie folgender Versuch zeigt. Eine verdünnnte Lösung von Jodkalium wird etwa $^1/_4$ Stunde einem kräftigen Strome $C\Theta_2$ ausgesetzt, mit Stärkekleister gemischt und in zwei gleiche Theile getheilt. Zu der einen Probe wird dann frischbereitetes protoplasmahaltiges Wasser hinzugefügt (vgl. Binz und Virchow's Arch. **46**. 150), zu der anderen die gleiche Quantität gewöhnlichen Wassers. In der ersteren Probe entsteht bei günstiger Anordnung des Versuches sofort die tiefblaue Färbung von Jodamylum, oder sie zeigt sich doch nach einigen Minuten; in letzterer tritt sie nicht auf. Das indifferente Protoplasma der Pflanzenzelle hat dort unter Mitwirkung der $C\Theta_2$ Jod freigemacht. Die Säure allein reichte, wie von vornherein zu erwarten war, nicht aus. Der Versuch gelingt noch besser, wenn man statt der $C\Theta_2$ eine sehr verdünnte Mineralsäure, am besten Phosphorsäure, angewendet. Vf. zog jedoch die Kohlensäure vor, weil sie in den Geweben allenthalben vorhanden ist. Hier wirkt auf das kreisende KJ oder NaJ die Säure e n, und gleichzeitig der active Sauerstoff des Drüsenprotoplasmas. Freies Jod wird abgespalten, entweder direct nach der Formel: $2KJ + C\Theta_2 + \Theta_1 = K_2C\Theta_3 + 2J$, oder was auf dasselbe hinausläuft, nach vorheriger Bildung von Jodwasserstoff; und das freie Metalloid erhält so die Möglichkeit, gewisse Eiweisskörper, zu denen im Allgemeinen es grosse Verwandtschaft hat, direct anzugreifen. In jenem Verhalten des KJ, wie das Experiment es uns überraschend und klar als Schema demonstrirt, mag also ein Fingerzeig liegen für das Verständniss gewisser Geschwulsttheilungen, über deren tagtägliches Vorkommen ein Zweifel wohl nicht mehr besteht, deren Hergang jedoch eben wegen der indifferenten Eigenschaften des KJ immer noch zu den räthselhaften gehört. Man kann sogar, an der Hand von Thatsachen, die Hypothese weiter führen und sagen, dass es gerade gewisse specifisch geartete Zellencomplexe sind, welche das KJ leicht zerlegen und dabei von dem freiwerdenden Metalloid in ihrem Wesen gestört werden.

Des Vf's. ganzes Argument über die Zerlegung des KJ fusst auf der Annahme, dass in unseren Geweben der Sauerstoff als Θ_1 vorkomme. Es ist das heut eine unbestreitbare Annahme, über deren Beweise sich der Vf. an einer anderen Stelle ausführlich äusserte (Berl.

---

* Da dies der zweite Fall des Vorkommens der Isobuttersäure in der Natur ist, welcher nachgewiesen ist, so ist Vf. geneigt zu glauben, dass noch manche andere in der Natur vorkommende Buttersäure als Isobuttersäure erkannt werden wird.

klin. Wochenschr. 1872, Nr. 30). Wohl überall, wo beim Warmblüter Oxydationen stattfinden, geschieht dies durch den sogenannten activen Sauerstoff (das Clausius'sche Ozon O_1). Selbst Hoppe-Seyler, der früher nicht zu jener Auffassung hinneigte, hat sich in neuester Zeit zu ihren Gunsten erklärt (Pflüger's Archiv **7**. 415). Er unterstellt „Ozon in den Organen". findet also sogar das verdichtete Molekül O_3 zulässig, das für des Vf. Hypothese nicht einmal nöthig ist.

Vom Bromkalium können wir uns eine Zerlegung gleich der, welche wir vom KJ mit Wahrscheinlichkeit zu unterstellen haben, weniger gut denken. Stellt man mit jenem den obigen Versuch (natürlich ohne den Stärkekleister) an, so erhält man keine Spur freien Broms. Es kann uns das nicht wundern. Die Bindung der Alkalien an das Br ist ungleich fester als die an das J. In der Kälte macht weder Salpetersäure noch Untersalpetersäure, weder diese mit Schwefelsäure noch freie salpetrige Säure das Br aus verdünntem KBr und ähnlichen Salzen frei, was bekanntlich Alles an KJ mit Leichtigkeit (nur bei der HNO_3, wenn sie rein ist und das KJ ebenso, muss man zuerst erwärmen) geschieht. Wir haben es bei diesen Agentien mehrfach mit nascirendem Sauerstoff zu thun, qualitativ gerade so wie bei der Einwirkung des Protoplasma. Freilich lässt sich die vorübergehende Spaltung der Bromalkalien im menschlichen Organismus nicht ganz leugnen, denn wir sehen, dass in den Labdrüsen aus NaCl sogar freie Salzsäure gemacht wird, was jedenfalls ein starkes Stück Arbeit vorstellt. Aber unwahrscheinlich bleibt jene Spaltung des officinellen Bromsalzes dennoch, und die Behauptung Saison's (nach Nothnagel, Arzneimittellehre, S. 40), dass nach Aufnahme von KBr der Athem nach Brom rieche, erinnert lebhaft an die feuerspeienden Thiere der Vorzeit. (Deutsche Klinik 1873 durch N. Rep. Pharm. **23**. 8.)

P. C. Calvert, Ueber den *Einfluss gewisser Gase auf die Conservirung der Eier.* Hühnereier veränderten sich bei unversehrter sowohl, wie mit durchbrochner Schale unter Kohlensäure aufbewahrt gar nicht; ebenso conservirend wirkt Wasserstoff, nur auf der Oberfläche der Schale bildet sich ein leichter Flaum von Schimmelpilz. Leuchtgas verhält sich ebenso. In Stickstoff aufbewahrte Eier zeigten in jedem Falle Schimmelbildung an der Oberfläche; war die Schale intact, so blieb der Inhalt des Eies unverändert, war sie dagegen durchbohrt, so zeigte er leichte Zersetzung unter Auftreten von Vibrionen. Im trocknen Sauerstoffe hält sich das Ei Monate lang unverändert, im feuchten bedeckt es sich mit einem dicken Rasen von Penicillium, doch bleibt der Inhalt unverändert. Macht man dagegen mit einer feinen Nadel ein Loch in die Schale, so wird der Inhalt putrid und es bildet sich eine grosse Quantität Kohlensäure und Stickstoff. Das Gasgemenge zeigte nach 3 Monaten einen Gehalt an Kohlensäure von 41,79 p. c., an Stickstoff von 10,15 p. c. und es waren nur 48,06 p. c. des Sauerstoffes zurückgeblieben. (C. r. **77**. 1024; Med. C.-Bl. 1874, 94.)

Fischer, Ueber die *Verunreinigung der Flüsse durch industrielle und städtische Abfallstoffe* und die Mittel dagegen. (Mitth. d. Gew.-Ver. f. Hann. 1873. 258.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Fr. v. Kobell, Ueber den *Tschermakit*, eine neue Mineralspecies aus der Gruppe der Feldspathe. Mit dem Kjerulfin von Bamle in Norwegen kommt ein spaltbares Mineral vor, welches durch starken, dem Diamantglanze sich nähernden, Glasglanz auf der vollkommneren Spaltungsfläche ausgezeichnet ist. Da eine chemische Analyse dieses Minerals wünschenswerth schien, so ersuchte Vf. den Apotheker Rhode in Porsgrund, ihm Material zu solcher Untersuchung zu schicken. Er erhielt durch dessen Gefälligkeit auch einige Stücke, von welchen er einige Grammen reine Proben herausschlagen konnte. Die Analyse zeigte, dass eine neue der Feldspathgruppe angehörige Species vorliege, welche er nach G. Tschermak Tschermakit nennt. Der Tschermakit findet sich in derben Stücken, welche unter 94° (mit dem Reflexionsgoniometer bei Kerzenlicht gemessen) spaltbar sind, die Spaltung von ungleicher Vollkommenheit. Auf den vollkommneren Spaltungsflächen zeigt sich die, eine Zwillingsbildung andeutende, sehr feine Streifung, wie sie am Oligoklas und Labrador vorkommt. Das Mineral ist graulichweiss, durchscheinend, an kleinen Stellen halbdurchsichtig und zeigt im Allgemeinen Glasglanz, der auf den vollkommneren Spaltungsflächen sehr lebhaft und wie gesagt dem Diamantglanze sich nähert. Die Härte ist 6, ritzt Apatit deutlich. Das spec. Gew. = 2,64. Das Mineral phosphorescirt beim Erwärmen mit weisslichem Lichte; weniger und zum Theil sehr schwach zeigen ähnliche Phosphorescenz der Oligoklas von Marienberg, Ytterby und Arendal; Orthoklas vom St. Gotthardt, Albit und Periklin aus dem Zillerthal zeigten keine Phosphorescenz. Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral ruhig = 3 zu einem durchscheinenden Glase und giebt im Kolben etwas Wasser. Von Säuren wird es nicht merklich angegriffen. Längere Zeit als sehr feines Pulver mit Salzsäure gekocht, reagirt die Lösung auf Thonerde und Magnesia. Es wurden zwei Analysen angestellt, bei der einen die Probe (1,5 Grm.), mit kohlensaurem Kalinatron vor dem Gebläse aufgeschlossen, bei der anderen zur Zerlegung und Bestimmung des Alkalis Fluorammonium und Schwefelsäure angewendet. (N. Rep. Pharm. **23**., 42.)

7. Analytische Chemie.

E. Biltz, *Prüfung der schwefelsauren Magnesia auf einen Gehalt an Alkalisalzen* Indem Verfasser die hierzu empfohlenen Methoden verwirft, hat er selbst eine solche aufgefunden, die zuverlässigere Resultate giebt. Hierbei ging er von der Erwägung aus, dass selbst die stärksten Affinitäten überwunden werden, wenn sich Gelegenheit bietet, eine Verbindung in fester Gestalt abzuscheiden. Er versuchte deshalb das zu prüfende Bittersalz mit Aetzkali in wässrig weingeistiger Mischung zu behandeln (gleiche Theile Wasser und 90 p. c. Alkohol); in dieser Mischung ist einerseits der Aetzkalk, andererseits das schwefelsaure Alkali in geringer Menge löslich, nicht aber Gyps; es wird also, wenn Kalk und schwefelsaures Alkali in solcher Mischung sich begegnen, freies Alkali und Gyps sich bilden müssen, weil letzterer in derselben unlöslich ist. Das Alkali bleibt dabei in Lösung, der Gyps wird sofort abgeschieden, und dieser Process muss sich dann, da immer nur geringe Mengen auf einmal sich lösen und zersetzen, bei einiger Zeitdauer erschöpfend wiederholen, so dass allmälig das ganze vorhandene Alkali als freies Alkali in Lösung kommt. Die gleichzeitig vor sich gehende Zersetzung des Bittersalzes mit dem Kalk giebt nur unlösliche Producte, aber natürlich wird zuletzt eine Spur Kalk, den man ja im Ueberschusse anwenden muss, gelöst werden, und zur alkalischen Reaction beitragen können; man scheidet ihn ab, indem man nach erfolgter Wirkung noch die nöthige Menge absoluten Alkohols hinzufügt, und so eine Flüssigkeit erhält, in welcher sich nur das freie Alkali befindet, dagegen Kalk, Magnesia, Gyps vollständig abgeschieden sind. Es hat natürlich eine Anzahl Versuche erfordert, dem Verfahren die praktische und zugleich sichere Form zu geben, welche genau eingehalten werden muss. Deshalb wird auch die Beschreibung relativ umständlich erscheinen, die Ausführung ist aber dafür um so einfacher und mindestens ebenso leicht, wie die der anderen Methode. Das Verfahren ist folgendes:

2 Grm. trockenes Kalkhydrat (am besten aus gebranntem Marmor bereitetes, weil derselbe nur $^1/_{70}$ p. c. Alkali enthält, andernfalls muss das Alkali ausgewaschen werden) werden mit ebenfalls 2 Grm. von dem zu prüfenden Bittersalze fein zusammengerieben, und alsdann soviel Wasser zugetröpfelt, dass man beim Mischen ein leicht krümliches Pulver erhält. Dies Pulver giebt man in ein Glas, übergiesst es mit 5 Grm. einer Mischung aus gleichen Theilen 90grädigem Alkohol und Wasser, lässt unter jeweiligem Schütteln eine ganze Stunde stehen und setzt zuletzt 10 Grm. absoluten Alkohol hinzu, worauf kräftig umgeschüttelt und zum Absetzen hingestellt wird. Schon nach wenigen Minuten wird sich soviel klare Flüssigkeit gebildet haben, dass man einen Streifen Curcumapapier einführen kann, ohne mit dem Niederschlage in Berührung zu kommen; derselbe wird bei reinem Bittersalze gelb bleiben, bei alkalihaltigem dagegen sich roth färben (z. B. bei solchem, welches 1 p. c. schwefelsaures Alkali enthält, sofort blutroth). Man kann auch direct durch ein mit absolutem Alkohol befeuchtetes Filtrum abfiltriren und in das Filtrat das Curcumapapier eintauchen, oder demselben einen Tropfen Curcumatinctur zusetzen. Es ist wesentlich, sich hierbei des Curcumapapiers zu bedienen, weil der Farbstoff desselben im Alkohol löslich ist. Geröthetes oder selbst neutrales Lackmuspapier würde aus dem entgegengesetzten Grunde gar nicht afficirt werden, wie ja bekanntlich starke, in absolutem Alkohol gelöste Säuren nur äusserst langsam auf Lackmuspapier einwirken. Zu der gewiss leichten und bequemen Ausführung dieses Verfahrens, welches ohne Anwendung von Wärme und vieler Geräthschaften ein sicheres und ausgezeichnetes Resultat giebt, bemerkt Verfasser schliesslich, dass an der beschriebenen Ausführungsweise nichts geändert werden darf, da manche kleine Abweichung, die behufs Vereinfachung versucht wurde, sich als schädlich erwiesen hat. Namentlich aber ist das Anreiben der beiden Stoffe mit einigen Tropfen Wasser zu einem feuchten krümlichen Pulver ein kleiner praktischer Handgriff, ohne welchen die ausgeschiedene Magnesia durch Hydratbildung in der wässrig-weingeistigen Mischung so stark quillt, dass man einer grossen Menge Flüssigkeit bedürfen würde, um ein Absetzen oder Filtriren zu ermöglichen. Zu fein ist die Probe für die pharmaceutischen Zwecke nicht, da die reinsten Handelssorten des Bittersalzes, z. B. das Struve'sche, sie vollständig aushalten. Bei Zusatz von $^1/_2$ p. c. Glaubersalz, also $^1/_6$ p. c. wasserfreiem schwefelsauren Alkali, ist die rothe Färbung des Curcumapapiers übrigens schon ziemlich schwach, immer aber noch charakteristisch hervortretend, indessen dürfte die intensivrothe, welche mit $^1/_8$ p. c. beginnt, die maassgebende verurtheilende Reaction sein. (Arch. Pharm. [3] **3**, 46.)

Aug. Vogel und L. Kalvoda, *Trennung des Kupfers von Zink.* Die hierzu sehr bequeme Methode durch kaustisches Kali ist bekanntlich insofern nicht besonders genau, als nur in einem sehr grossen Ueberschusse von Kali das Kupferoxyd vom Zinkoxyd getrennt werden kann, ausserdem aber das gefällte Kupferoxyd hartnäckig Kali zurückhält und daher sehr lange fortgesetzt mit kochendem Wasser ausgewaschen werden muss. Diese Uebelstände, welche allerdings bei der umständlichen Methode der Trennung mit Schwefelwasserstoff nicht stattfinden, sind zu vermeiden, wenn man das durch Kali gefällte Kupfer-

oxyd nach einmaligem Auswaschen auf dem Filtrum in Salpetersäure löst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und nun in bekannter Weise mit Cyankalium titrirt. Das vom Kupferoxyd zurückgehaltene Kali hat keinen Einfluss auf die Titrirmethode mit Cyankalium. Allerdings ist bei Gegenwart von mehr als 5 p. c. Zink die Methode nicht mehr anwendbar, wie directe Versuche gezeigt haben; allein bei der Trennung des Kupferoxydes vom Zinkoxyd durch Kali in der Siedhitze ist die Auflösung des Zinkoxydes doch immerhin so vollständig, dass die Reste des mit dem Kupferoxyde in Verbindung gebliebenen Zinkoxydes die Resultate der Titrirmethode nicht wesentlich zu ändern vermögen. (N. Rep. Pharm. **23**. 6.)

E. Luck, Methode der *Anthracenbestimmung*. Um in den käuflichen Rohanthracenen, im Theer, Pech oder sonstigen Producten der trocknen Destillation von Steinkohlen den Anthracengehalt mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, hat Vf. eine Reihe von Versuchen in dem analytischen Laboratorium des Etablissements von Meister, Lucius und Brüning ausgeführt. Das Endresultat derselben besteht darin, dass er die Bestimmung des Anthracens in der Form von Anthrachinon als die beste, richtigste und bequemste fand. Die Grundlage der Arbeit bildeten Versuche, um zu entscheiden, ob man bei richtigem Arbeiten aus einer gegebenen Menge reinen Anthracens durch Oxydation mit Chromsäure die theoretisch verlangte Menge Anthrachinon erhalte, ob dieses letztere durch längere Behandlung mit Chromsäure nicht höher oxydirt werde, und endlich, wie sich die Körper, welche naturgemäss das Anthracen begleiten oder zufällig oder absichtlich demselben beigemengt sein können, bei der Oxydation durch Chromsäure verhalten.

Als Resultat ergab sich: 1. Reines Anthracen liefert genau die theoretische Menge Anthrachinon, wenn es in Eisessig gelöst, kochend mit der 3—4 fachen Menge Chromsäure behandelt wird. Man erhielt für 100 99,42 p. c. 2. Reines Anthrachinon in essigsaurer Lösung mit der 3—4 fachen Menge Chromsäure 2 Stunden lang schwach gekocht, lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser die ursprüngliche Menge Anthrachinon. Genommen 0,447 Grm., wiedererhalten 0,446 Grm. 3. Die das Anthracen begleitenden oder dasselbe verunreinigenden Verbindungen werden bei hinreichend lange fortgesetzter Oxydation durch Chromsäure schliesslich alle in Säuren oder überhaupt in solche Körper übergeführt, welche in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind und hierdurch sich von Anthrachinon trennen lassen. Es gilt dieses ebenso für Phenanthren und Chrysen etc., wie für Paraffine und sogen. Brandharze etc.

Auf Grund dieser Ermittelungen hat Vf. zur Anthracenbestimmung nachstehendes Verfahren entworfen und in dem Laboratorium der Alizarinfabrik mit bestem Erfolge in Anwendung gebracht.

Man löse etwa 1 Grm. des zu untersuchenden Anthracens in 45 C.-C. Eisessig bei Siedehitze in einem Kochfläschchen, filtrire, wenn nöthig kochend durch ein kleines Filter und trage nach und nach in kleinen Portionen eine Lösung von 10 Grm. Chromsäure in 5 C.-C. Wasser und 5 C.-C. Essigsäure ein, so aber, dass die Flüssigkeit nicht aufhört, schwach zu kochen. Man fährt so fort, bis dauernd eine deutlich gelbgrüne Farbe eintritt, oder bis auch nach längerem Kochen ein auf eine blanke Silbermünze gebrachter Tropfen nach einigen Minuten einen röthlichen Flecken (von chromsaurem Silber) erzeugt. Man lässt dann erkalten, verdünnt allmälig mit 150 C.-C. Wasser, filtrirt nach einigen Stunden, wäscht das Chinon auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann mit heisser, sehr verdünnter Kalilauge, dann nochmals mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Nach dem Wägen entfernt man schnell das Chinon vom Filter, wägt letzteres zurück und erfährt so das Nettogewicht des erhaltenen Anthrachinons, zu welchem noch 0,010 Grm. addirt werden müssen, weil nach Vfs. Versuchen, wenn man mit 50 C.-C. Eisessig und 150 C.-C. Wasser, wie oben vorgeschrieben, gearbeitet hat, genau diese 10 Mgrm. Chinon in dem Filtrate gelöst bleiben.

Häufig enthält die käufliche Chromsäure Blei. Wäre dies der Fall, so müsste das Anthrachinon nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkali noch mit einer heissen Lösung von essigsaurem Ammon behandelt werden. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1347.)

G. Krause, *Untersuchung der Runkelrübe auf Traubenzucker*. Die Runkelrübe enthält ausser dem Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, neben Proteïnstoffen und Salzen auch Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$. Von ersterem hat sie 6 bis 14 p. c., und es ist bekannt, dass derselbe aus ihr in eigenen Fabriken gewonnen wird. Von der letzten Zuckerart ist der Gehalt ein viel geringerer, jedoch gleichfalls verschieden. Ist die Rübe normal, so hat sie ungefähr 0,1 p. c. Traubenzucker. Es steigt aber diese Zahl in dem Verhältnisse, wie der Rohrzucker schwindet. So kann die Rübe im Frühjahr, wenn sie den Winter hindurch in der Erde aufbewahrt worden ist, gegen 0,3—0,4 p. c. Traubenzucker enthalten. Namentlich trägt eine ungünstige, z. B. nasse Witterung, hierzu sehr viel bei. Unrichtig ist es aber, wenn behauptet wird, die Runkelrübe enthält für gewöhnlich 0,3 p. c. Dextrose. Die quantitative Untersuchung der Rübe auf Traubenzucker geschieht zweckmässig folgendermassen: 100 C.-C. des frisch ausgepressten Rübensaftes werden mit 10 C.-C. Bleiessig (sp. G. 1,30) durch starkes Schütteln geklärt, filtrirt, das Filter gut nachgewaschen und in den vereinigten Filtraten das überschüssige Blei durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Ueberschuss von letzterer ist zu

vermeiden, um jede noch so schwache Ansäuerung dem Safte fern zu halten. Die Flüssigkeit wird von dem Bleicarbonat abfiltrirt, darauf mit so viel Natriumcarbonat versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagirt. Ohne auf einen etwa entstandenen compacten Niederschlag ($PbCO_3$) zu achten, wird jene bis zum Kochen erhitzt und 15 Minuten lang auf dem Siedepunkte erhalten. Es entsteht ein fein suspendirter, flockiger Niederschlag, der durch die Coagulation noch vorhandenen Eiweisses bedingt ist. Nach Verlauf genannter Zeit wird die Flüssigkeit wieder filtrirt, bis auf 90 bis 100° C. erwärmt und mit Fehling'scher Lösung im Ueberschusse versetzt, d. h. mit so viel, bis die über dem entstehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit deutlich blau bleibt. Nach Digestion im Wasserbade während einer Stunde lässt man den Niederschlag gut absetzen, wäscht ihn mehrere Male mittels eines Hebers mit heissem Wasser aus, filtrirt ihn ab, trocknet ihn und verwandelt durch einfaches Glühen bei Luftzutritt das Cu_2O in CuO. Dieses wägt man und erfährt nun den Gehalt an Traubenzucker, wenn man das Gewicht des CuO mit dem Factor 0,4534 multiplicirt, in Gewichtsprocenten. Ein angestellter Versuch ergab z. B. folgendes Resultat: Von 100 C.-C. Saft wurden 0,3037 Grm. CuO erhalten. Diese, mit 0,4534 multiplicirt, entspricht 0,13769758 Grm. oder p. c. Traubenzucker. Will man diese aus dem Safte erhaltene Quantität auf Rüben berechnen, so setzt man an: 100 : 0,1376 = 95 : x, da 100 Thle. Rüben 95 Thle. Saft liefern, x = 0,130720 p. c.

Bei der ganzen Operation hat man hauptsächlich darauf zu achten, möglichst rasch zu arbeiten, und den Saft bald alkalisch zu erhalten. Im anderen Falle würde leicht eine schwache Säuerung, mithin eine theilweise Verwandlung des vorhandenen Rohrzuckers in Traubenzucker eintreten. Die Resultate würden also ungenau sein. Schliesslich noch eine kurze Bemerkung in Betreff des obigen „Factors" 0,4534. Es werden nämlich 10 Aeq. CuO (397 Theile) durch 1 Aeq. Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$ = 180 Thle.) zu Cu_2O desoxydirt. Man hat also: $\frac{180}{397}$ = 0,4534 als Factor für Traubenzucker.

Nach Untersuchungen von Scheibler ist der abgerundete Factor 0,45 bei Berechnungen vorzuziehen. (Pharm. C.-Bl. **15**. 33.)

H. Hager, Zur *Prüfung des ätherischen Senföles.* Es ist unter den ätherischen Oelen unzweifelhaft das Senföl, welches sich am leichtesten und schnellsten auf Verfälschungen prüfen lässt. Daher kommt es heute auch im Allgemeinen rein und unverfälscht in den Handel. Nun glaube man aber nicht, dass damit das Sinnen auf neue Verfälschungsmittel für Senföl ein Ende erreicht habe, im Gegentheil, es ist schärfer geworden, und zwar solche Verfälschungsmittel aufzusuchen, welche der Hager'schen Prüfung mit Schwefelsäure spotten. Dem Vf. wurde anonym aus Hamburg ein kleines Fläschchen Senföl übersendet, mit der Bitte, sein Gutachten in Betreff der Reinheit desselben mitzutheilen. Dieses Senföl war schwerer wie Wasser und erwies sich gegen conc. Schwefelsäure wie ein reines gutes ätherisches Senföl, die Mischung mit der Säure (in einer Temperatur von 12° C. ausgeführt) ergab vielleicht eine um ein Geringeres gelbere Flüssigkeit und das auf einem Stück Fliesspapier abgedunstete Oel hinterliess einen geringen, aber eigenthümlichen Geruch. Irgend einen Aether von hohem Kochpunkt und einem 1,000 überschreitendem Gewichte vermuthend behandelte Vf. das Senföl mit Alkali und Säure und erhielt auch eine wässrige Flüssigkeit, welche durch das Eisenchloridviolett gefärbt wurde. Diese Reaction leitete den Vf., auf irgend einen Salicylsäureäther zu vigiliren; als er jedoch das Senföl in einem vielfachen Volum Weingeist löste und mit Eisenchlorid versetzte, erhielt er direct die Reaction der Salicylsäure. Da er aus dem wenigen Material trotz aller Sorgfalt keine krystallisirende Substanz absondern konnte, so lagen Salicylsäure, Sulphosalicylsäure etc. nicht vor, wahrscheinlicher aber wurde die Gegenwart von Methylsalicylsäure (Gaultheriaöl) oder von Aethylsalicylsäure. Da das dem Vf. zur Hand stehende Gaultheria- oder Wintergrünöl mit conc. Schwefelsäure eine gesättigt gelbe Lösung gab, so möchte er eine Verfälschung des Senföls mit einem künstlich bereiteten Gaultheriaöl annehmen. Bei Prüfung des Senföls ist also noch folgende Reaction zu versuchen. Man mischt 5 Tropfen des Senföles mit 5 bis 8 C.-C. Weingeist und versetzt mit einem Tropfen Eisenchloridflüssigkeit. Bei reinem Senföle tritt keine Farbenreaction ein, bei Gegenwart der obenerwähnten Säuren färbt sich die Flüssigkeit dunkelviolett. (Pharm. C.-H. **15**. 34.)

8. Technische Chemie.

F. Beilstein, Ueber die *Products der französischen Sodafabrication.* Das Rohmaterial für die Jodgewinnung in Frankreich bilden bekanntlich Seepflanzen, welche auf den während der Ebbe trocken liegenden Felsen (an den Küsten der Normandie, der Bretagne, Schottlands und Irlands) wachsen und zwei Mal im Jahre (im März und October) gesammelt werden, und solche, die von der Fluth ans Ufer gespült werden. Bei dem Mangel an Brennmaterial in jener Gegend dienten diese Pflanzen seit den ältesten Zeiten zum Heizen und nebenbei als Düngestoffe. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts begann die systematische Einäscherung der Pflanzen, welche — heute wie damals — zwei Mal im Jahre in runden u.

viereckigen Gruben am Meeresufer im Freien vorgenommen wird. Die erzeugte Varec-Soda diente zur Glasfabrication, bis die Entdeckung der künstlichen Soda diese Anwendung aufhob. Man war deshalb auf eine andere Verwerthung bedacht und schon 1798 wurde in Cherbourg eine Fabrik gegründet, welche sich, unter Couturier's Leitung, mit der Abscheidung der im Varec enthaltenen Salze beschäftigte, um den Glasfabriken ein besseres Material zu liefern. In der Mutterlauge dieser Salze entdeckte der Salpetersieder Courtois in Paris 1811 das Jod. Tissier gründete im J. 1824 in Cherbourg die erste Fabrik zur technischen Gewinnung desselben. (Bald darauf, 1827, richtete er daselbst für Couturier eine zweite Fabrik ein, die sich 1829 mit der ersten vereinigte und augenblicklich der Firma Cournerie und Sohn angehört. Im Jahre 1830 gründete Tissier in Conquet eine neue Jodfabrik, die 1845 in seinen Alleinbesitz überging und gegenwärtig die bedeutendste des Vereines ist (Jahresproduction 320 bis 360 Ctr. Jod und Jodkalium). Seit jener Zeit ist die Zahl der Fabriken auf neun gestiegen und eine fortwährende Concurrenz hat zur Verwerthung aller Nebenproducte geführt. Die erwähnten neun Firmen verarbeiten jährlich 240000 Ctr. roher Varecsoda, welche aus 4080000 Ctr. grüner Meerpflanzen herstammt und erzeugen 48000 Ctr. Salpeter, 40000 Ctr. Chlorkalium, 36000 Ctr. Kochsalz, 14400 Ctr. schwefels. Kali, 2400 Ctr. Glaubersalz, 800 Ctr. reines Jod, 80 Ctr. Brom und 240 Centner Schwefel. Der nach dem Auslaugen bleibende Rückstand enthält auf 100 Thle. Trockensubstanz 22,4 Thle. kohlens. Kalk und 9,4 Thle. phosphors. Kalk und wird als Düngemittel benutzt. Als Fortschritte in ihrer Fabrication reclamiren die Aussteller das Calciniren der Pflanzen in geschlossenen, beständig arbeitenden Oefen und die Fällung des Jodes unter Benutzung des Sauerstoffes der Luft. (Die chem. Grossind. auf d. Wien. Ausst. 1873; Pol. Journ. **210**. 74.)

C. Stammer, Ueber den *neuen deutschen Maischbrennapparat mit ununterbrochenem Betriebe*; patentirt für **R. Ilges** in Breslau. (Pol. J. **210**. 50.)

C. F. Benneder, *Photocopirverfahren*. Das zum Vogel'schen Lichtpausverfahren (C.-Bl. 1872. 42) nöthige Chlorsilberpapier thut seiner Kostspieligkeit wegen der allgemeineren Aufnahme dieser Methode Eintrag. Vf. hat auf folgende Weise ein billigeres Papier gewonnen. Man bestreicht bei Lampenlicht gut geleimtes Papier möglichst gleichmässig mit einer Mischung von doppelt-chroms. Kali und Eiweiss oder Gummi, welcher man eine entsprechende Menge eines Farbstoffes hinzugefügt hat, um sie undurchsichtig zu machen. Das Papier wird im Dunkeln getrocknet. Die zu copirende Zeichnung legt man mit einer Glasplatte bedeckt auf das Papier und exponirt im Sonnenlichte, wodurch der Ueberzug des Papieres an den belichteten Stellen unlöslich wird. Nach dem Auswaschen der nicht belichteten Stellen erhält man ein negatives Bild, von dem man eine beliebige Anzahl positiver Abdrücke machen kann. (Pol. J. **210**. 49.)

Ueber die zufälligen Resultate von Danks' Puddelverfahren,

von

Th. M. Drown.

Bemerkenswerth sind schon die gewöhnlichen Resultate von Danks' Puddelverfahren, aber mehrere ungewöhnliche und zufällige Resultate desselben dürften, wegen ihres inneren Werthes und der darin enthaltenen Belehrung, sorgfältig studirt zu werden verdienen. Der Erfolg der Danks'-Maschine ist vorzüglich abhängig von der Natur der Ausführung der Ofenwände und der Art, wie selbige mit der Mauer des sich im Kreise bewegenden Herdes verbunden ist. Hierin liegt für D. viel Verdienst und er hat damit viel Glück gehabt. Ist eine solche Ausfütterung hergerichtet, so lässt sich der Erfolg der Maschine mit Leichtigkeit vorhersagen.

Andere wichtige Resultate sind indess mit dieser Maschine erlangt, die nicht vorauszusehen waren, obgleich sie leicht und klar darzulegen sind; hierher sind erhöheter Ertrag von Schmiedeeisen, im Vergleich zum eingesetzten Roheisen, und Ausscheidung des Phosphors zu rechnen, welche letztere, wenn auch nicht ganz vollständig, doch bei Weitem erfolgreicher ist, als bei dem Handpuddelverfahren. Hinsichtlich des erhöheten Ausbringens kann diese Erwartung mit Sicherheit gehegt werden, wenn man den Puddelprocess von der Seite betrachtet, dass er in der Oxydation der Kohle und des Siliciums des Roheisens besteht, und zwar durch den Sauer-

stoff des Eisenoxydes. Dass dieses Resultat der theoretischen Berechnung beim D Puddelofen entspricht, wie dies niemals bei dem sorgfältigsten Puddeln mit der Han erreicht werden kann, liegt klar vor, da die Berührung des geschmolzenen Roheisen mit dem Eisenoxyd bei Weitem inniger und vollständiger geschieht, als es in irgen einem andern Falle zu erzielen sein möchte.

Der Erfolg des Puddelns in der D.-Maschine mag nach zwei verschiedene Richtungen betrachtet werden: erstens, die Entfernung der Kohle, des Siliciums un des Phosphors aus dem Roheisen, der Hauptgegenstand, und zweitens, die Darstel lung des Schmiedeeisens direct aus dem Erze, welches doch eigentlich nur ein zufäl liges Resultat ist. Einsichtige Metallurgen, sobald sie mit dieser wichtigen That sache bekannt wurden, waren von der tiefen Wichtigkeit und dem grossen Werth derselben ganz durchdrungen, mehr als die Erreichung eines vervollkommneten Pud delprocesses erwarten liess. Eine neue Methode war dadurch angeregt, um das bis herige Problem zu lösen, direct aus Eisenerz Schmiedeeisen und Stahl zu produciren Es ist wahr, dass die Vorgänge bei D. Puddelverfahren nicht so leicht in Praxis nachzuahmen sind, denn im ersteren Falle haben wir die Reduction durch flüssige Kohle und Silicium bewirkt, was viel intensiver wirken muss, als wenn dieselben Elemente im festen Zustande gewesen wären.

Die neulichen Versuche von Siemens beweisen indess, dass die Einwirkung der festen Kohle bei einer hohen Temperatur sehr energisch ist, und die Vergleichung eines sich drehenden Herdes mit dem Siemens-Ofen hat Resultate ergeben, die uns zu der Hoffnung berechtigen, dass eine praktische Lösung der Aufgabe: aus Erzen direct Schmiedeeisen und Stahl herzustellen, ohne die zwischenliegende Erzeugung von Schwamm nöthig zu machen, gefunden werde.

Die öconomische Seite dieser Frage kann jetzt noch nicht als festgestellt betrachtet werden, obgleich Siemens erstaunenswerth niedrige Zahlen für den Verbrauch an Material angiebt.

In einer neulich erschienenen Abhandlung des berühmten österreichischen Metallurgen Peter v. Tunner in der Oesterreichischen Zeitschrift vom 17. Februar 1873 (CBl. 1873. 327) ist dieser Gegenstand vom öconomischen Standpunkte beleuchtet, und setzt der Autor kein günstiges Resultat voraus, wie denn auch für Oesterreich dies um so mehr zu befürchten, als es Mangel an reinen und reichen Erzen habe, die doch die einzig brauchbaren zu diesem Processe seien.

Tunner giebt an, dass, wenn die Operation zuerst bei hoher Temperatur vollführt werden könne, wenn ferner ein dem Roheisen sich näherndes Product mit Schlacke, die arm an Eisen, zu produciren sei, — ein besseres Resultat erzielt werden dürfte, als von der vollständigen Reduction des Erzes zu erwarten steht. Dieser Gewinn möchte indess durch den erhöheten Betrag des erforderlichen Brennmateriales bei Weitem aufgewogen werden. Gewiss ist, dass eine vollständige Reduction des Erzes nur unter der Bedingung einer sehr hohen Temperatur zu erlangen, und dass der Abgang an Eisen durch die Schlacke oder dergleichen Veranlassung direct abhängig von dem Kieselsäuregehalt des Erzes ist. Es kann unmöglich der Verlust an Eisen als Silicat vermieden werden, wenn nicht ähnliche Verhältnisse wie beim Hohofen eintreten.

Es scheint sicher zu sein, dass die Wirksamkeit der Danks'schen Maschine beim Puddeln von der innigen Berührung des geschmolzenen Roheisens mit der Ausfütterung abhängig ist. Es bleibt sehr fraglich, ob diese Wirksamkeit dieselbe sein würde, wenn die Ausfütterung aus einem dem Zweck widerstrebenden oder wenigstens nicht befördernden Material bestände und die erforderliche Menge Eisenoxyd mit dem Roheisen auf dem sich umdrehenden Herde chargirt würde. Obgleich in der gewöhnlichen Praxis Eisenschlacke mit dem Roheisen chargirt wird, so kann doch vernünftigerweise angenommen werden, dass gerade das Eisenerz der Ausfütterung die wichtigste Rolle bei der Oxydation der Kohle und des Siliciumgehalts

spielt. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so geht daraus natürlicherweise die Idee hervor, dass da, wo D. Maschine in Gebrauch steht, um den entgegengesetzten Process vom Puddeln, z. B. Desoxydation, zu vollführen, das reducirende Agens — Kohle — in der Ausfütterung enthalten sein müsse. SIEMENS behauptet, eine wirksame Reduction erreicht zu haben durch eine Mischung von geschmolzenem Erz mit Kohle in einem sich umdrehenden Ofen, der mit einem feuerbeständigen Material — namentlich Bauxit — etwas Graphit enthaltend, ausgefüttert ist. Hiernach scheint es wahrscheinlich, dass, wäre die Ausfütterung mit Kohle oder Coakes angereichert, die Reduction des Erzes viel gleichartiger und regelrechter ausgefallen sein würde.

Wie eine solche Ofenausfütterung hergestellt werden müsse, liegt nicht in der Absicht jetzt zu besprechen, aber dass ein grosser Gehalt an kohligen Substanzen darin sein müsse, wenn die Ofenausfütterung den Ansprüchen genügen soll, ist nicht zu bezweifeln; dass sie auch öfters erneuert werden muss, scheint ebenfalls ausser Zweifel zu sein.

Der vergleichungsweise grosse Phosphorgehalt, welcher durch das Danks'sche Puddelverfahren entfernt wird, liegt erstens in der innigen Berührung des Ofeninhaltes mit dem Eisenoxyd der Ausfütterung und in dem Ueberfluss an basischer Schlacke, ohne Zweifel aber auch in der Thatsache, dass die Schlacke im anfänglichen Stadium des Processes abgezapft wird, bevor das Kochen beginnt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Entfernung des Phosphors bei der Umwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen sowohl beim Puddel- als auch beim Bessemer-Process zunächst von der Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure in der Schlacke abhängig ist. Die praktische Schwierigkeit liegt nicht in der Oxydation des Phosphors, sondern in der Verhinderung der Phosphorsäure, sich wieder zu reduciren. Um dieses zu vermeiden, muss man einen reichlichen Vorrath von basischer Schlacke haben. Durch den gewöhnlichen Puddelprocess ist es schon ausser Zweifel gestellt, dass Phosphor am besten entfernt wird, wenn eine Anwendung von Eisenoxyd im Ueberschusse stattfindet. Im D.-Ofen ist immer ein solcher vorhanden, dessen Berührung mit den Oxydationsproducten des Roheisens so innig ist, dass eine noch vollständigere und durchgreifendere Wirkung zu erwarten sein möchte. Ob irgend etwas von der Phosphorsäure bei einer hohen Temperatur reducirt wird, insofern der Schlacke gestattet ist, während des ganzen Processes auf dem Herde zu verbleiben, erscheint zweifelhaft, obgleich diese Procedur wahrscheinlich eine bedeutende Zerstörung der Ausfütterung veranlassen würde.

Der Bessemer-Process ist ein bemerkenswerthes Beispiel von dem Nichtzurückhalten der Phosphorsäure in der Schlacke. Dabei ist es unmöglich, eine basische Schlacke zu erhalten, wenn die Ausfütterung des Converters kieselreich ist.

Aber nicht allein ist ein hoher Grad der basischen Beschaffenheit der Schlacke günstig für die Zurückhaltung der Phosphorsäure, sondern die stärkeren Basen sind auch wirksamer, als die schwächeren. Die energische Wirkung des Natrons — früher in der Form salpetersaurer Verbindungen bei dem HARGREAVES- und HEATON-Processe angewendet — ist allgemein bekannt, da sie sich sehr klar herausgestellt hat. Kalk ist zum Entfernen des Phosphors in verschiedenen Verbindungen gebraucht worden, z. B. als Chlorid und Fluorid. SCHERER hat kürzlich den Gebrauch von Chlornatrium und Chlorcalcium vorgeschlagen. Ein grosser Theil der schwankenden Theorien, hinsichlich der Entfernung des Phosphors, ist befriedigend gelöst; die Entfernung des Phosphors als flüchtige Verbindung ist die Lieblingsmethode Mancher gewesen. Damit erreichte Erfolge scheinen aber dem Vorhandensein einer basischen Schlacke zugeschrieben werden zu müssen. Ist diese Ansicht die richtige und zeigt sich die Wirkung der DANKS'-Maschine so, wie wir vorausgesetzt haben, dann dürfte noch ein günstigeres Resultat bezüglich Entfernung des Phosphors aus dem Roheisen im DANKS'-Puddelofen zu erwarten sein, wenn man die Ausfütterung des Ofens durch Hinzufügung von Alkalien und alkalischen Erden noch wirksamer machte.

Es kann kein gerechtfertigter Zweifel vorliegen, dass bei einer Ausfütterung, die aus einer Mischung von Eisenerz und Kalk, möglicher Weise auch von Soda besteht, die Entfernung des Phosphors nahezu eine vollkommene sein würde. (Engin. and Min. J. 16. No. 5; B.- u. Hüttenm. Z. 32 456.)

Kleine Mittheilungen.

Photochemische Untersuchungen, von MERGET. Der Vf. nimmt zum Ausgangspunkte seiner Versuche die bekannte Thatsache, dass es Substanzen giebt, die, wiewohl ursprünglich nicht hygrometrisch, auf photochemischem Wege diese Eigenschaft erhalten. Er mischt zu denselben Gold-, Palladium-, Platin- oder Iridiumsalze, welche unter der Einwirkung der Quecksilberdämpfe, je nachdem die zugesetzten Substanzen durch die Insolation mehr oder weniger hygrometrisch werden, dunkler oder lichter gefärbt werden. Auf diese Art kann unter einem Negative eine positive Copie erhalten werden. Als Zusatzsubstanzen benutzte Vf. die bereits von HERSCHEL und später von POITEVIN vorgeschlagenen und auch von Letzterem mit Erfolg benutzten Eisensalze in der Weise, dass er z. B. ein mit Platinchlorid und der Poitevin'schen Lösung (Eisenchlorid u. Weinsäure) getränktes Papier unter einem Negative exponirte. Beim Ausheben aus dem Copirrahmen ergiebt sich auf dem Papiere ein Negativ, welches die Linien weiss auf gelbem Grunde zeigt. Da aber das Eisenchlorür, welches die weissen Stellen bildet, zerfliesslich ist, so vermittelt die aufgenommene Feuchtigkeit die Reducirbarkeit des Chlorplatin durch die Einwirkung der Quecksilberdämpfe. Durch diese Reduction wird das Papier gefärbt und das zuerst vorhandene negative Bild in ein positives umgewandelt. Durch Waschen mit reinem oder schwach angesäuertem Wasser wird das zurückgebliebene Eisenchlorid beseitigt und der Grund des Blattes weiss gemacht. Da hiermit das Bild fertig ist, entfällt das sonst übliche Tonen und Fixiren. Da ferner in dem Papiere keine Spur einer Substanz zurückbleibt, welche durch das Licht oder die Atmosphärilien verändert wird und das Platin allen chemischen Agentien widersteht, mit Ausnahme jener, welche das als Träger des Bildes dienende Papier vorher zerstören, kann man wohl hinsichtlich der Beständigkeit der erhaltenen Zeichnung vollkommen beruhigt sein.

Uebrigens kann man durch die Anwendung anderer, z. B. der von HERSCHEL vorgeschlagenen Eisensalze die entgegengesetzten Verhältnisse herbeiführen und hiermit direct Positivbilder erhalten, auch das Verfahren dadurch modificiren, dass man statt der Quecksilberdämpfe andere nur in Gegenwart von Wasser reducirend wirkende Gase einwirken lässt. Endlich erscheint es sehr natürlich, dass man vom speciellen Gebrauche der Salze von Edelmetallen und der Quecksilberdämpfe abgeht und im Allgemeinen zur Anwendung aller Salze und aller Gase übergeht, die geeignet sind, Farbenreactionen zu geben, welche andere Farbtöne liefern als die ursprünglich benutzten Salze u. als die durch die Lichteinwirkung gebildeten Substanzen.

MERGET gelangte, indem er in der angedeuteten Richtung Versuche anstellte, zu einer so grossen Zahl neuer Thatsachen, dass er vorläufig auf deren Beschreibung und Classificirung verzichtet und sich lediglich auf die Besprechung einzelner Reactionen beschränkt. So bemerkt er noch, dass die Anwendung von gasförmigen Entwicklern bereits von DAGUERRE durch die Benutzung der Quecksilberdämpfe zur Entwickelung des latenten Bildes auf der jodirten Silberplatte eingeführt, aber seitdem wieder verlassen wurde, mit Ausnahme eines sehr interessanten Versuches, den SALMON u. GARNIER anstellten. Das Studium der angedeuteten Reaction eröffnet nicht nur die Aussicht, dass der Praxis neue Druckmethoden zugänglich werden, sondern giebt auch eine wirksame Methode an die Hand, Forschungen auf dem weiten und noch in vielen Richtungen wenig ergründeten Gebiete der Photochemie anzustellen.

Bisher wurden nämlich nur jene photochemischen Erscheinungen näher studirt, welche unmittelbar durch sehr augenscheinliche Farbenänderungen sich bemerkbar machten; doch kann unter Umständen dieses Merkmal trotz einer Einwirkung des Lichtes nicht eintreffen, wenn nämlich dieselbe auf durchsichtige Substanzen stattfand, oder wenn eine blosse Molecularveränderung eintrat, wie solche z. B. von SALMON und GARNIER beim Schwefel beobachtet wurde. In solchen Fällen können aber nur die gasförmigen Entwickler die eingetretenen chemischen oder physikalischen Veränderungen erzeugen. Vorläufig hat MERGET in der an die photographische Gesellschaft gerichteten Abhandlung lediglich zwei Momente in das Auge gefasst, welche seit geraumer Zeit die Aufmerksamkeit der Fachleute auf sich gezogen haben und noch gegenwärtig den Gegenstand zahlreicher Studien bilden, nämlich die Herstellung unvergänglicher Bilder und ein billigeres Copirverfahren, das auf der Anwendung der gewöhnlich im Handel vorkommenden Salze beruht.

Indem sich MERGET darauf beschränkte, nur Substanzen, welche in den Händen aller Leute sich befinden, wie z. B. Platin- und Kupfersalze, der Poitevin'schen Flüssigkeit beizumischen und Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Quecksilber- oder Joddämpfe als Entwickler anzuwenden, gelang es ihm, Positive herzustellen, welche zu den schönsten Erwartungen berechtigen. Uebrigens liegen die Bedingungen des Erfolges nicht nur in der mehr oder minder wichtigen Wahl der empfindlichen

Substanzen, sondern auch in der gehörigen Präparirung und in der physikalischen Beschaffenheit der empfindlichen Schichten. Der Einfluss der physikalischen Beschaffenheit der lichtempfindlichen Substanzen wurde nach MERGET's Ansicht bisher viel zu wenig berücksichtigt, wurde jedoch in Ermangelung directer, darauf abzielender Versuche als eine unbestreitbare, aus Beobachtungen hervorgehende Thatsache beachtet. EDM. BECQUEREL hat bereits in seinem bekannten Werke über das Licht auf die verschiedene Empfindlichkeit hingewiesen, welche das Chlor-, Brom- und Jodsilber zeigen, je nachdem selbe sich in molecularem Zustande befinden oder in feuchtem Zustande, wenn sie durch Fällung auf nassem Wege dargestellt wurden.

Doch beziehen sich diese Beobachtungen nur auf eine kleine Zahl unlöslicher Substanzen und MERGET wandte seine Aufmerksamkeit den löslichen Salzen zu, hinsichtlich welcher zahlreiche Versuche ihm bewiesen, dass die zwei erwähnten physikalischen Bedingungen einen wesentlichen Einfluss üben. Breitet man sie in dünnen Schichten auf ein Papierblatt aus, so findet man, dass die photochemische Zersetzung derselben durch die Gegenwart von Wasser hervorgerufen wird, doch darf letzteres nicht in dem Maasse vorhanden sein, dass die Oberfläche der empfindlichen Schichte glatt erscheint und dass dem Papiere sein eigenthümliches Korn entzogen wird, dessen Erhaltung eine wesentliche Bedingung des Erfolges ist. Die folgende Thatsache zeigt, welche wichtige Rolle das Wasser im Verlaufe der photochemischen Zersetzung von löslichen Salzen spielt.

Nimmt man ein Salz, welches durch Lichteinwirkung reducirbar ist, entweder unmittelbar oder durch die secundäre Wirkung von reducirenden Substanzen, die daraus entstehen, vermischt man damit indifferente Substanzen, welche die Austrocknung verzögern und lässt bei einer solchen Wassermenge, dass die Oberfläche der empfindlichen Schichte glänzend erscheint, das Licht einwirken, so bemerkt man die Reduction unter der letzteren durch Bildung eines metallischen Häutchens, welches sehr dünn, jedoch homogen ist und das Papier durchscheinen lässt, daher um so lichter gefärbt ist, je mehr das Papier durchscheint.

Schreitet jedoch die Austrocknung weiter vor und hat die Schichte an einzelnen Punkten einen verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt, so wird das Metall in nicht zusammenhängenden Theilchen reducirt, die stark am Papier anhaften und, indem sie pulverig sind, kein Licht durchlassen, demnach dunkel erscheinen bis zum intensiven Schwarz. Insbesondere bei den Goldverbindungen treten diese Reductionen hinreichend scharf ein, so dass MERGET dieselben zur Herstellung directer Positive durch doppelte Exposition des empfindlich gemachten Papieres benutzte.

Wird nämlich ein Blatt Papier mit Chlorgold empfindlich gemacht und wenn es so weit getrocknet ist, dass es eben das darauf zu legende Original nicht beschädigt und hierauf unter einem Original, z. B. einem Kupferstich, exponirt, so erhält es an den Stellen, wo das Licht durch die weissen Partien des Kupferstiches durchgeht, eine Färbung. Nimmt man das Blatt nach dieser ersten Einwirkung, wobei die dunklen Striche des Originals geschützt und demnach ausbleiben, aus dem Copirrahmen, so nehmen diese, da die Austrocknung inzwischen weiter vorgeschritten ist, bei der nachfolgenden Exposition eine dunklere Färbung an. Es wird hierdurch das Bild fertig, ohne dass man weitere Waschungen vornehmen oder zum Fixiren schreiten muss. — Ist die Austrocknung weiter vorgeschritten, so erfolgt die Reduction stets langsamer und scheint selbst gänzlich aufgehoben zu werden. Ist sie jedoch die Wirkung einer unter dem Einflusse des Lichtes gebildeten reducirenden Substanz, so wird die Erscheinung, da sie nur in Gegenwart von Feuchtigkeit entstehen kann, so lange suspendirt, bis die empfindliche Schichte den gehörigen Feuchtigkeitsgrad erhält. Mit Gemischen von Gold- und Palladiumsalzen mit der Poitevin'schen Flüssigkeit kann man auf diese Art latente Bilder erhalten, welche durch Wasserdämpfe entwickelt werden.

Aus den vorher angeführten Versuchen geht hervor, dass das Wasser in zweifacher Richtung auf die photochemische Empfindlichkeit einen Einfluss üben kann und zwar entweder indem es als nothwendiges Element zur Vollendung besonderer Reactionen auftritt, oder indem es die äussere Beschaffenheit der empfindlichen Schichte modificirt, so dass diese glatt oder körnig erscheint.

Wenn Abdrücke hergestellt werden sollen durch directe oder indirecte Reduction der Salze von Edelmetallen, dann hängt von dem Korn die Kraft des Farbtones ab und muss man insbesondere sein Augenmerk auf die Herstellung desselben richten. Da jedoch durch die Anwendung des Wassers nur vorübergehend und gleichsam verstohlen die günstigsten Bedingungen hergestellt werden können, so war MERGET bemüht, sichere Mittel anzuwenden. Seine Bemühungen wurden auch vom Erfolge gekrönt, indem er entweder ein entsprechendes Papier wählte, oder gewisse Substanzen zusetzte, die entweder löslich, oder sehr fein krystallisirbar, oder pulverig und dabei unlöslich waren, deren Partikelchen sich zwischen die Theilchen der empfindlichen Substanz lagerten, sie hierdurch gleichsam molecular isolirten und geeigneter machten, durch die volle Kraft der Dissociationsbewegung, welche durch die Einwirkung der Lichtstrahlen herbeigeführt wird, afficirt zu werden.

Durch dieses Verfahren der molecularen Körnung gelang es, die reducirenden Wirkungen des Lichtes auf Salze der Edelmetalle bedeutend zu steigern und konnte auch das Chlorplatin, insbesondere nach seiner Vermischung mit der Poitevin'schen Flüssigkeit, hinreichend empfindlich gemacht werden, um es zum Positivdrucke zu verwenden. Hierbei kann man entweder die präparirten Blätter bis zur vollen Färbung im Copirrahmen belassen oder sie früher aus demselben nehmen und die Reaction durch Wasserstoff zum Abschluss bringen, welcher kräftigere Töne erzeugt.

Da die Silbersalze nicht in das Gebiet der Untersuchungen MERGET's gehörten, begnügte er sich, die mit dem Zusatze von Korn gebenden Substanzen steigende Empfindlichkeit bei den lös-

lichen Verbindungen dieser Kategorie zu zeigen. Der folgende Versuch dürfte in dieser Richtung ein entscheidender sein. Die Lösung von Silbernitrat, auf welche das Licht, wenn sie auf Papier ausgebreitet ist, nur langsam einwirkt, wird beinahe ebenso empfindlich wie das Chlorsilber, wenn man ihr eine vollkommen indifferente pulverige Substanz, nämlich Zinkoxyd, zusetzt, und verliert wieder die Empfindlichkeit, wenn man durch Filtration das Zinkoxyd entfernt. Das letztere wird auch vollkommen gegen das Licht unempfindlich, wenn die letzten Spuren des Silbernitrates, das hartnäckig zurückgehalten wird, durch fortgesetztes Waschen entzogen werden.

Diese Thatsachen und viele ähnliche geben nach MERGET sehr schätzenswerthe Andeutungen nicht so sehr zur Aufstellung neuer Vorschriften, als vielmehr zur Feststellung eines methodischen Ganges bei der Untersuchung der zur Sensibilisirung dienenden Verfahrungsweisen. Da die üblichsten Silberverbindungen, nämlich Chlor-, Brom- und Jodsilber, deren erstere beide an sich schon sehr lichtempfindlich sind, während das letztere nur im geringen Maasse diese Eigenschaft besitzt, bei Zusatz von Silbernitrat bedeutend empfindlicher erscheinen, so nahm man bisher zur Erklärung dieser bedeutenden Steigerung dieser Eigenschaft zu der Annahme seine Zuflucht, dass das Silbernitrat das durch die Lichteinwirkung frei werdende Chlor, Brom und Jod bindet, wodurch stets neue Mengen der lichtempfindlichen Substanzen gebildet und der zersetzenden Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden, die schliesslich sich unter der für die Bildung feiner Töne vortheilhaftesten Weise vollzieht.

Diese Erklärungsweise ist, wenn auch für das Chlor- und Bromsilber zulässig, doch im Widerspruche mit den wohl nachgewiesenen Eigenschaften des Jodsilbers, welches vom Lichte nur schwach zersetzt wird, während das Silbernitrat relativ leichter zerlegbar ist. Es erscheint widersprechend, bei dem Gemische die active Rolle der passiven Substanz zuzuschreiben. M. ist der Ansicht, dass es passender wäre, die entgegengesetzte Erklärung zu acceptiren und lediglich das Jodsilber als die körnige Substanz zu betrachten, welche das Silbernitrat vertheilt, dessen Zerlegung durch das Licht Zerlegungsproducte liefert, die selbst wieder nothwendig auf das Jodsilber einwirken, wie z. B. das frei werdende Ozon. Beim Chlor- und Bromsilber dürften die Zersetzungsvorgänge complicirter sein, da sie an sich durch das Licht reducirt werden, doch hält M. auch in diesen Fällen das Korn für eine wesentliche Bedingung der photochemischen Empfindlichkeit und knüpft daran die Hoffnung, dass es gelingen wird, durch die Verbindung dieser auf methodischem Wege erzielten Resultate mit der fortsetzenden Wirkung der reducirenden Gase die Dauer der Exposition bei Herstellung der Matrizen und beim Copirverfahren bedeutend abzukürzen. Phot. Archiv **14**. 191. 195.)

Technische Notizen.

Herstellung weicher und brillanter Photographien, nach ENGELMANN. Es handelt sich hier darum, Portraits herzustellen, die mit der möglichsten Schärfe der Contouren eine grosse Fülle von Halbtönen repräsentiren und der Totalansicht alsdann eine Weichheit verleihen, welche bei dem gewöhnlich angewendeten Verfahren zu produciren, beinahe unmöglich ist. Dieselben sind bis jetzt stets durch congruentes Uebereinanderlegen zweier gleich aufgenommenen Negative erzeugt worden, wobei indessen die übergrosse Präcision der Manipulationen einen permanenten Gebrauch für den Photographen unmöglich macht. ENGELMANN bringt nun, um obige Resultate zu erzielen, ein einfacheres Verfahren in Anwendung, welches von der jetzigen Art und Weise im Principe vollständig abweicht, indem der Schwerpunkt nicht in dem positiven Druckverfahren, sondern in der Anfertigung der Matrize liegt. Folgendes ist die Herstellung derselben. Auf der am Apparate befindlichen Stellscheibe wird das Modell, wie gewöhnlich, scharf eingestellt. Darauf wird an die Stelle, wo sich der Ausschnitt für die Grössen befindet, eine matte Glastafel, welche durch Provenceröl etwas durchsichtiger gemacht ist, befestigt, und die präparirte Platte mit der Hälfte der zu nehmenden Zeit belichtet. Ist dies geschehen, so wird die interimistische Metallscheibe entfernt und die Platte während der zweiten Hälfte der Zeit exponirt. Auf diese Weise werden auf derselben Collodionschicht zwei übereinander liegende Negative erzeugt und man hat es in der Macht, durch die gewöhnliche Verstärkungsweise denselben mehr oder weniger Brillanz zu geben. Im Allgemeinen ist eine etwas kürzere Belichtungszeit anzurathen, da durch die Brechung des Lichtes bei der ersten Exposition auf die Schatten eine Vertheilung der Lichter stattfindet, die, ähnlich wie der bekannte Schleier, den Tiefen schon einen matteren Ton giebt. Obige Art und Weise zu manipuliren hat nicht nur den Vorzug, der Photographie eine grössere Vollendung in der technischen Ausführung zu verleihen, sondern bietet dem Photographen auch eine wesentliche Ersparniss an Geld und Zeit, da sowohl die Positiv- als auch die Negativretouche fast gänzlich erspart wird. (Pol. C.-Bl. **27**. 1436.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 8. **Chemisches** 25. Februar 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrganges ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Untersuchungen über die Zusammensetzung der Knochen bei kalk- oder phosphorsäurearmer Nahrung, von H. Weiske u. E. Wildt. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

F. Exner, Ueber die *Abhängigkeit der Elasticität des Kautschuks von der Temperatur*. Die merkwürdige Erscheinung, dass sich Kautschuk durch Erwärmung zusammenzieht, hat zu der Annahme Veranlassung gegeben, es müsste durch Temperaturerhöhung die Elasticität in demselben gesteigert werden, ganz entgegengesetzt dem Verhalten aller anderen Substanzen. Es war der Zweck der vorliegenden Untersuchung, durch directe Bestimmung der Schallgeschwindigkeit zu zeigen, dass diese Annahme eine unbegründete sei und dass Kautschuk sich in seinen physikalischen Eigenschaften ganz normal verhält. So hat die Untersuchung z. B. ergeben, dass bei einer Temperaturerhöhung von 0° auf 74° die Schallgeschwindigkeit von 54 Mtr. auf 29 Mtr. herabsinkt. Die numerische Grösse der Schallgeschwindigkeit ändert sich natürlich je nach der Art des verwendeten Kautschuks, aber immer bleibt diese Abnahme mit wachsender Temperatur bestehen; es nimmt demnach die Elasticität nicht mit der Temperatur zu, sondern ab, und zwar in sehr bedeutendem Maasse. (Wien. Anz. 1874. 20.)

A. Winkelmann, Ueber die *Mischungswärme und specifische Wärme* von Flüssigkeitsgemischen. (Pogg. Ann. **150**. 592.)

E. Vicaire, Ueber die *physische Constitution der Sonne*. Bemerkung gegen Faye (C.-Bl. 1873. 161.) (C. r. **77**. 1491.)

Carstaedt, Ueber die *Abnahme der Lichtstärke* nach dem Quadrate der Entfernung. (Pogg. Ann. **150**. 551.)

W. Veltmann, Ueber die *Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien*. (Pogg. Ann. 150. 497.)

E. Mach, Ueber die *Stefan'schen Nebenringe am Newton'schen Farbenglase* und einige verwandte *Interferenz-Erscheinungen*. (Pogg. Ann. **150**. 625.)

H. Emsmann, Ein *Spektroskop à vision directe* mit nur einem Prisma. (Pogg. Ann. 150. 636.)

O. Lohse, Ueber das *Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle*. (Pogg. Ann. **150**. 641.)

E. Douliot, Ueber die *Einwirkung glühender Körper auf den Durchgang der Elektricität*. (C. r. **77**. 1472.)

W. Beetz, Ueber die *Rolle der Hyperoxyde in den Volta'schen Ketten*. (Pogg. Ann. 150. 535.)

M. v. Jacobi, Vorläufige Notiz über die *Anwendung secundärer oder Polarisationsbatterien auf elektromagnetische Motoren*. (Pogg. Ann. **150** 583.)

H. Herwig, Ueber die *Natur der Elektricität*. Bemerkung gegen Edlund. (Pogg. Ann. **150**. 623.)

L. Boltzmann, Experimental-Untersuchung über die *elektrostatische Fernwirkung dielektrischer Körper*. (Sitzber. der Wien. Akad. **68**. 81.)

M. Krass und **H. Landois**, Experimentelle Untersuchungen über *Schrilltöne* u. deren Anwendung auf die Lautäusserungen der Insecten. (Pogg. Ann. **150**. 565.)

E. Budde, *Meteorologische Notizen.* (Pogg. Ann. **150**. 576.)

2. Allgemeine Chemie.

Bottone, Relation zwischen *Atomgewicht, specifischem Gewichte und Härte metallischer Elemente.* Auf Grund theoretischer Betrachtungen kommt Bottone zu dem Resultate, dass die Härte solcher Elemente proportional sei dem spec. Gewichte, dividirt durch das Atomgewicht, dabei als Maass der Härte die Zeit genommen, welche ein gleichförmig rotirender Stahlpunze gebraucht, um bis zu einer bestimmten Tiefe in die Masse einzudringen. Der Vergleich der Theorie mit der Erfahrung ergab:

	Spec. Gew.	Atomgewicht	Berechnet	Beobachtet
Mangan	8,01	55,0	0,1457	0,1456
Kobalt	8,5	58,8	0,1446	0,1450
Nickel	8,28	58,8	0,1408	0,1410
Eisen	7,7	56,0	0,1375	0,1375
Kupfer	8,66	63,4	0,1364	0,1360
Palladium	11,8	106,6	0,1107	0,1200
Platin	21,5	197,4	0,1090	0,1107
Zink	7,0	65,2	0,1077	0,1077
Indium	7,28	74,0	0,0983	0,0984
Gold	19,3	197,0	0,0980	0,0979
Silber	10,4	108,0	0,0963	0,0990
Aluminium	2,25	27,4	0,0821	0,0821
Cadmium	8,6	112,0	0,0768	0,0760
Magnesium	1,74	24,0	0,0726	0,0726
Zinn	7,2	118,0	0,0619	0,0651
Thallium	11,86	204,2	0,0574	0,0565
Blei	11,38	207,0	0,0550	0,0570
Natrium	0,93	23,3	0,0401	0,0400
Calcium	1,58	40,0	0,0394	0,0405
Kalium	0,86	39,1	0,0221	0,0230
Diamant	3,5	12,0	0,2917	0,3010

(Pogg. Ann. **150**. 644.)

Fr. Stolba, Ueber *Platinschutztiegel.* Da die Platintiegel über der Gaslampe längere Zeit geglüht an Gewicht abnehmen, ist man oft genöthigt, nach dem Entleeren des Platintiegels das Gewicht desselben neuerdings bestimmen zu müssen. Es ist dieses nicht nur zeitraubend, sondern unter Umständen auch die Quelle kleiner Ungenauigkeiten. Vf. hat sich anlässlich der Analyse der Prager Brunnenwässer, wo es bei den verschiedenen Bestimmungen sehr wünschenswerth war, den Tiegel für längere Zeit von constantem Gewichte zu erhalten, genöthigt gesehen, denselben in einem passenden etwas grösseren Platintiegel einzuschliessen, und hat hierbei folgende Erfahrungen gemacht. Ist der äussere Platintiegel unverletzt, so kann man den inneren Platintiegel einen Tag lang im Glühen erhalten, ohne dass sein Gewicht abnimmt. Hierbei ist es jedoch durchaus nothwendig, dass er mit einem fremden Tiegeldeckel bedeckt sei, indem auch der Tiegeldeckel einen Gewichtsverlust erleidet. Vor dem Einbringen in den Exsiccator muss man demnach den inneren Tiegel mit seinem zugehörigen Deckel bedecken und nach dem Erkalten wägen. Ragt der innere Tiegel etwas heraus, so erleidet man bei längerem Glühen ebenfalls einen Gewichtsverlust, der desto grösser ist, je mehr herausragt. Das Veraschen geht in dem inneren Tiegel zwar etwas langsamer, aber sonst wie gewöhnlich vor sich, es lässt sich übrigens in vielen Fällen durch Anwendung der Bunsen'schen Methode am Platindrathe vornehmen. Was den Grad der Hitze anbelangt, den man bei Glühungen über der Lampe im inneren Tiegel hervorbringen kann, so ist dieser allerdings etwas kleiner als bei Anwendung eines einfachen Tiegels, doch ist dieser Umstand von keiner Bedeutung, da man, wo es sich um hohe Hitzegrade handelt, ohnehin zum Gasgebläse etc. greifen muss. Hingegen macht sich der chemische Einfluss gewisser Bestandtheile der Flammgase, z. B. der Schwefelverbindungen, auf gewisse Verbindungen wiewohl in geringerem Grade ebenfalls geltend. So kann man z. B. bei Anwendung unseres Prager Leuchtgases Kalk, kohlensaures Kali etc. keineswegs längere Zeit im Glühen erhalten, ohne kleinere oder grössere Mengen von Sulphat zu bilden, wodurch unter Umständen sehr fatale Fehler entstehen können. Bezüglich des äusseren Schutztiegels ist zu bemerken, dass derselbe sehr wenig angegriffen wird, wenn man ihn nur zeitweilig putzen und mit einem Polirsteine glätten lässt, da sich alsdann weniger leicht Kohlenstoffplatin bildet. Vf. hat es auch versucht, als Platinschutztiegel

solche anzuwenden, welche durch Risse an dem Boden oder den Seiten zu den gewöhnlichen Anwendungen untauglich waren, indem er an diese Risse eine doppelte Schicht Platinblech passend anlegte. Für Glühungen, die nicht allzu lange dauern, können solche Tiegel in der That dem gewünschten Zwecke dienen, dauert jedoch das Glühen viele Stunden, so wird der innere Platintiegel an den betr. Stellen etwas angegriffen. Der Nutzen, den ein Platinschutztiegel bei allen Glühungen über Leuchtgas leistet, ist ein so grosser, dass Vf. seit mehr als einem halben Jahre keine derartige Operation mehr im ungeschützten Tiegel vornimmt. (Sitzungsber. d. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgeth.).

3. Anorganische Chemie.

Fr. Stolba, Ueber die *Reduction der selenigen Säure durch Traubenzucker.* Vf. hatte seiner Zeit bei Besprechung der Reduction der *tellurigen Säure* durch Traubenzucker (C.-Bl. 1873. 231) angegeben, dass die selenige Säure unter gleichen Umständen nicht reducirt wird. Diese Angabe verdient eine Berichtigung, wie sich aus Folgendem ergeben wird. Versetzt man eine Auflösung von ätzendem Alkali mit seleniger Säure der Art, dass das Alkali in bedeutendem Ueberschusse bleibt, erhitzt zum Kochen und fügt Traubenzuckerlösung hinzu, so bemerkt man, wenn der Versuch in einem geschlossenen Kolben, der nur den Dämpfen Austritt gestattet, angestellt wird, dass sich kein fester Körper ausscheidet. Oeffnet man jedoch den Kolben, so dass die Luft Zutritt hat, so bildet sich sehr bald an der Oberfläche eine rothe Haut von ausgeschiedenem Selen, dessen Menge stetig zunimmt. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass die selenige Säure zu Selen reducirt wurde, welches bekanntlich in ätzenden Laugen beim Sieden löslich ist und sich demnach nicht ausscheiden konnte. Ist diese Erklärung richtig, so müsste sich unter gleichen Umständen bei Anwendung der kohlensauren Alkalien an Stelle der ätzenden Selen ausscheiden, da es in den Lösungen der ersteren nur schwierig löslich ist. In der That, stellt man den Versuch bei Anwendung der kohlensauren Alkalien an, so scheidet sich das meiste Selen sehr rasch ab und es bleibt nur ein geringer Theil in Lösung. Dieses Verhalten der selenigen Säure könnte unter Umständen zur Abscheidung des Selens verwendet werden, es ergiebt sich jedoch daraus für die praktische Reduction einer selenhaltigen tellurigen Säure durch Traubenzucker die Verunreinigung mit mehr oder weniger Selen. Ob man durch eine partielle Reduction ein selenfreies Tellur erlangen könnte, darüber sind die Versuche zur Zeit noch nicht abgeschlossen. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgeth.)

Fr. Stolba, Ueber die *Reduction der Tellursäure durch Traubenzucker.* Gleich wie die tellurige Säure (C.-Bl. 1873. 231), so wird auch die Tellursäure in alkalischer Lösung durch Traubenzucker bei Siedehitze reducirt. Vf. stellte seine diesfallsigen Versuche mit tellursaurem Ammoniak an, da man sich diese Verbindung besonders leicht rein darstellen kann, und dieselbe von den Alkalien leicht zersetzt wird. Ein Antheil dieser Verbindung wurde in die kochende Lösung des ätzenden oder kohlensauren Alkali eingetragen und nachdem das Ammoniak ausgetrieben worden war, der siedenden, überschüssiges freies od. kohlensaures Alkali haltenden Flüssigkeit eine hinreichende Menge Traubenzuckerlösung zugefügt. Die Flüssigkeit, die sich bald färbte, setzte nach und nach schwarze Flocken von Tellur ab, jedoch nicht so rasch wie bei der tellurigen Säure unter gleichen Umständen. Um zu sehen, ob bei längerer Einwirkung und genügender Menge des Reductionsmittels sämmtliches Tellur als solches ausgefällt worden, wurde ein Theil der Lösung filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure schwach übersättigt und in einer Platinschale mit reinem Zink in Berührung gebracht. Unter diesen Verhältnissen setzen nämlich tellurhaltige Lösungen einen Theil des Tellurs an Platin, einen anderen pulverförmig ab, und kann der Absatz leicht weiter untersucht werden. Vf. konnte auf diese Art, welche sehr geringe Mengen von Tellur nachzuweisen gestattet, unter obigen günstigen Verhältnissen in der Flüssigkeit kein Tellur mehr nachweisen, und folgt hieraus, dass die Tellursäure vollständig zu Tellur reducirt werden kann. Die Flüssigkeit war circa eine halbe Stunde in lebhaftem Kochen erhalten worden. Dieses interessante Verhalten der Tellursäure ermöglicht die Darstellung eines chemisch reinen Tellurmetalles, wenn man reines tellursaures Ammoniak oder Alkali mit den betreffenden reinen Materialien so lange im Kochen erhält, bis sämmtliches Tellur ausgefällt worden. Sollte es an Traubenzucker fehlen, so setzt man selben zeitweilig der conc. Lösung hinzu. Vf. hat nach dieser Methode aus namhaften Mengen von auf tellurige und Tellursäure verarbeiteten Tellurerzen Tellur abgeschieden. Das scharf getrocknete Tellur wurde im Glaskolben in einem Bade von Eisenfeilspänen zum Schmelzen erhitzt, und um die Vereinigung der Metallkügelchen zu erleichtern, etwas trocknen Kalisalpeters zugesetzt, unter dessen geschmolzener Decke sich das Metall leicht und rasch zu einem Klumpen vereinigte. Das Tellur wird nämlich, wie schon Klaproth beobachtete, wenn es nicht fein vertheilt ist, beim Schmelzen mit Salpeter nur wenig angegriffen, ja es kann sogar unreines Tellur beim Schmelzen mit Salpeter bis zu einem gewissen Grade gereinigt werden. (Sitzungsber. d. k. böhm. Gesellsch. der Wissensch.; vom Vf. mitgetheilt).

Fr. Stolba, Ueber die *Reinigung des Chlorgases.* Bei den gewöhnlichen Methoden der Darstellung des Chlorgases wird dasselbe von Chlorwasserstoff begleitet, der sich dem Chlorgase nur schwierig entziehen lässt. Man kann angestellten Versuche zu Folge jedoch die Salzsäure leicht und vollständig zurückhalten, wenn man sich zum Waschen des Chlorgases zunächst einer entsprechenden Menge einer ziemlich conc. Kupfervitriollösung bedient, hierbei einen zweckmässigen Waschapparat verwendet und das Chlorgas dann noch mit Wasser wäscht. Man lasse das Chlorgas nun langsam durchstreichen und bringe in die Flüssigkeit Bimsteinstücke, die mit der Lösung geschüttelt werden und dann zumeist oben schwimmen. Die Wirkung der Kupfervitriollösung beruht auf der grossen Neigung des Chlorwasserstoffes, sich mit dem Kupfersulphate zu Chlorkupfer und Schwefelsäure umzusetzen, während das Chlor auf das Salz nicht einwirkt. Das Waschen mit Wasser soll etwa mit fortgerissene Salztheilchen zurückhalten, welche das Chlorgas leichter als andere Gasarten mitnimmt. (Sitzungsber. d. k. b. Ges. d. W.; vom Vf. mitgetheilt.)

E. Ritter, Ueber *schwarzen Phosphor.* Diese Modification entsteht nur, wenn der Phosphor arsenhaltig ist und rührt von einem Arsenphosphür von der Formel As_3P her, welches im isolirten Zustande schwarz und glänzend ist und sich in Berührung mit der Luft rasch bräunt. (C. r. **78**, 192.)

Engel, Untersuchungen über den *Arsenwasserstoff.* Seit langer Zeit betrachtet man den Niederschlag, welchen man durch Behandlung einer Arsenzinklegirung mit Chlorwasserstoffsäure erhält, als Arsenwasserstoff. Soubeiran stellte im J. 1830 dies in Abrede und zeigte, dass der so erhaltene Körper keinen Wasserstoff enthält. Wiederhold (C.-Bl. 1863. 679) giebt an, dass man Arsenwasserstoff erhält, wenn man eine Legirung von 1 Thl. Arsen und 5 Thln. Zink mit Salzsäure behandelt, während dieser Körper nicht entsteht unter Anwendung einer Legirung von 1 Thl. Arsen und 3 oder weniger Theilen Zink. Hieraus würde sich das von Soubeiran erhaltene abweichende Resultat erklären. Wiederhold giebt der Verbindung die Formel As_3H.

Wenn man eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mit überschüssiger unterphosphoriger Säure behandelt, so erhält man einen braunen Niederschlag, der, wie der von W. erhaltene Körper an der Luft entzündet werden kann und wie Feuerschwamm fortbrennt. Vf. hielt ihn deshalb für Arsenwasserstoff. Allein eine genaue Untersuchung ergab, dass es nichts anderes als metallisches Arsen war in einem Zustande feinster Zertheilung. Denn wenn die Substanz mit Kupferoxyd verbrennt, so erhält man keine Spur von Wasser. Vf. machte hierbei eine Beobachtung, welche ihn an der Richtigkeit der Wiederhold'schen analytischen Angaben zweifeln liess. Dieser Chemiker brachte von seinem Arsenwasserstoffe eine gewogene Menge in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, welche mittels eines durchbohrten Korkes und eines kurzen Glasrohres mit einer U-Röhre verbunden war. Das andere Ende der letzteren reichte in eine umgekehrte Eprouvette, die über einer Quecksilberwanne aufgestellt und deren oberer Theil mit Luft gefüllt war, so dass das Ende des Glasrohres sich in der Luft befand. Wenn man den aufwärts gekrümmten Schenkel der U-Röhre in diese Eprouvette einführt, so dringt Quecksilber in das Rohr, denn ohne dies würde ja das Quecksilber in der Röhre bis zum Niveau in der Wanne herabsinken. Ist der Apparat so vorgerichtet, so notirt man den Stand des Quecksilbers in der Röhre, die Temperatur und den atmosphärischen Druck; darauf wird die Glasröhre bis zur Rothgluth erhitzt. Die Arsenverbindung entwickelt ein Gas, welches das Quecksilber aus der U-Röhre heraustreibt und dadurch den Quecksilberstand in der umgekehrten graduirten Röhre herabdrückt. Man lässt den Apparat erkalten und bestimmt die Zunahme des Volumens. Wenn man annimmt, dass diese von dem aus der Arsenverbindung entwickelten Wasserstoffe herrührt, so kann man das Gewicht desselben darnach berechnen. Indem Wiederhold nur diejenigen Analysen benutzte, welche die grössten Gasmengen gegeben hatten, fand er, dass 1 Grm. Arsenwasserstoff im Mittel 0,00481 Grm. Wasserstoff liefert, während die Formel As_3H 0,00668 verlangt. — Als Vf. behufs der Analyse die durch unterphosphorige Säure erhaltene Verbindung im Vacuum auszutrocknen versuchte, machte er die Beobachtung, dass dieselbe unmittelbar danach auf der Wage eine Gewichtsveränderung zeigte, doch rasch wieder an Gewicht zunahm, dies wiederholte sich mehrere Male u. da die Gewichtszunahme nicht durch Wasserdampfabsorption erzeugt sein konnte, so vermuthete Vf., dass der sehr poröse Körper Bestandtheile der atmosphärischen Luft in seinen Poren verdichtete. Dies ergab sich in der That auch durch einen anderen Versuch. 2 Grm. der Verbindung wurden mittels eines kleinen Glasschiffchens in ein Verbrennungsrohr gebracht. Dieses stand einerseits in Verbindung mit einer Kohlensäurequelle, andererseits mittels eines durchbohrten Korkes mit einer Vorrichtung zum Auffangen von Gas. Nachdem durch die trockne Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate verdrängt war und Vf. sich überzeugt hatte, dass die Kohlensäure vollständig von Kali absorbirt wurde, verlangsamte er den Kohlensäurestrom und erhitzte die Stelle, wo das Schiffchen sich befand, während das hintere Ende des Glasrohres kalt blieb. Hier schlug sich das Arsen nieder. Das in der Röhre gesammelte Gas wurde nicht vollständig von Kali absorbirt, aber der übrig bleibende Theil war nicht Wasserstoff, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff.

Der untersuchte Körper war also Nichts als metallisches Arsen; er besass übrigens nicht nur alle physikalischen Eigenschaften, welche Wiederhold angiebt, sondern entwickelte beim Erhitzen auch Gas. Allerdings erhielt Vf. aus 2—3 Grm. Substanz nur etwa 4—8 Cmtr., also weit weniger als Wiederhold. Allein es wurde schon erwähnt, dass dieser nur diejenigen Analysen zur Berechnung benutzt hat, welche die grössten Werthe gaben.

Vf. stellte hierauf ganz genau nach den Angaben von W. Arsenzink dar, aus dem er durch Behandlung mit Salzsäure eine kleine Menge des braunen Körpers gewann. Derselbe besitzt alle Eigenschaften von niedergeschlagenem metallischen Arsen: mit Kupferoxyd verbrannt, giebt er keine Spur von Wasser, auf 200° oder darüber erhitzt, wurde kein Wasserstoff erhalten. Was die übrigen von W. angegebenen allgemeinen Eigenschaften des Körpers betrifft, wie die Löslichkeit in Salpetersäure, in Chlor, die Oxydation durch heisse Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure, so kommen diese dem metallischen Arsen ebenfalls zu. Aus allen diesen Gründen glaubt Vf. annehmen zu müssen, dass man durch Auflösung von Arsenzink in Chlorwasserstoffsäure keinen festen Arsenwasserstoff erhält, ein Resultat, welches übrigens neuerlich auch Janowski (C.-Bl. 1873. 434) erhalten hat. (C. r. 77. 1545.)

Fr. Stolba, Ueber die *Darstellung der Kohlensäure durch Gährung.* Die Darstellung der Kohlensäure durch Gährung ist in den Laboratorien am wenigsten gebräuchlich, obgleich sie in manchen Fällen sehr vortheilhaft sein kann. Handelt es sich z. B. um einen sehr lange anhaltenden Gasstrom, wie man eines solchen zur Darstellung gewisser Dicarbonate bedarf, so eignet sich hierzu die durch geistige Gährung gewonnene Kohlensäure ganz besonders. Vf. wendet zu dieser Darstellung geräumige Thon- oder Glasgefässe an und als Material Rohzucker, der sich hierzu durch seine Billigkeit empfiehlt. Der Zucker wird in 4 Theilen Wasser gelöst und mit der genügenden Menge Hefe versetzt (5 Volumina dicker Hefe per mille). Die Gährung tritt im Laufe einiger Stunden ein und kann durch Steigerung der Temperatur beschleunigt, durch Erniedrigung verzögert werden. Man kann demnach durch Wahl eines passenden Locales die Gährung rascher oder langsamer verlaufen lassen. Geht die Gährung zu Ende, so speist man mit frischer Zuckerlösung und giebt auch etwas Hefe hinzu Da die Flüssigkeit während der Gährung steigt und schäumt, muss man eben Gefässe mit genügendem Steigraume verwenden. Die vergohrene Flüssigkeit wird durch Destillation auf Spiritus verarbeitet. Zum Waschen der Kohlensäure wendet man zweckmässig einen mit Wasser gefüllten Kaliapparat, z. B. den von Liebig oder Mitscherlich an, den man mittels Drath an den Hals des Entwickelungsgefässes befestigt und die nothwendige Verbindung mit Kautschukröhren herstellt. Bei dieser Einrichtung wird der Apparat sehr handlich und compendiös.

Will man Melasse anwenden, so verdünne man selbe mit 3 Theilen Wasser und wende zum Waschen des Gases zunächst Eisenvitriollösung an, da manche Melasse bei der Gährung Stickoxyd liefert, welches von der Vitriollösung absorbirt wird. Hierauf muss das Gas noch durch ein mit staubfreien Stückchen Holzkohle gefülltes Rohr geleitet werden, um die Kohlensäure geruchlos zu erhalten. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W., vom Vf. mitgetheilt.)

L. C. de Coppet, Ueber die Existenz *zweier isomeren Modificationen des wasserfreien schwefels. Natriums.* Dieses Salz, welches man durch Trocknen von Glaubersalz bei gewöhnlicher Temperatur erhalten kann, ist nicht in jeder Beziehung identisch mit dem Anhydrid, welches durch Trocknen desselben Salzes bei 33° erhalten wird. Die erstere Modification, welche Vf. mit α bezeichnet, unterscheidet sich von der zweiten besonders darin, dass sie, in eine übersättigte Glaubersalzlösung gebracht, immer sogleich die Krystallisation bewirkt; die andere oder β-Modification bringt diese Wirkung nicht nur nicht hervor, sondern geht selbst ohne Erhitzung durch Auflösen in kaltem Wasser in die übersättigte Lösung über. Die α-Modification, etwas über 33° erhitzt, geht rasch in die β-Modification über. Eine bestimmte Menge des α-Salzes wurde 2 Stunden lang auf 32—32,5° erhitzt und diente dann zu mehreren Versuchen. Jedesmal, sobald sie mit der übersättigten Lösung in Berührung gebracht wurde, trat sogleich Krystallisation des Hydrates Na_2SO_4, $10H_2O$ ein. Als man aber das Salz auf 34.5° erhitzte, hatte es vollständig diese Eigenschaft verloren, dagegen brachte es in hinreichend concentrirten Lösungen Krystallisationen des Hydrates Na_2SO_4, $7H_2O$ hervor. Andere Mengen des α-Salaes auf 33,0 und 33,5° erhitzt, verhielten sich in eigenthümlicher Weise: Sie bewirkten nicht die Krystallisation von Na_2SO_4, $10H_2O$ im Momente der Berührung; aber nach Verlauf von 5—20 Sec., als das Salz mitten in der Flüssigkeit schwebte, oder zu Boden gefallen war, begann die Krystallisation in der Regel an mehreren Stellen zugleich. Dies weist darauf hin, dass zwischen 33 und 34° die α-Modification in die β-Modification übergeht. Ob letztere bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange unverändert bleibt oder sich in die α-Modification umwandelt, kann Vf. nicht angeben. Jedenfalls bewahrt sie ihre Eigenschaft einige Tage lang. Bekanntlich schmilzt das Glaubersalz bei 33° in seinem Krystallwasser; dies ist auch die Temperatur seiner grössten Löslichkeit. Endlich weist Vf. noch darauf hin, dass nach älteren Untersuchungen von Arrot das schwefels. Antimon mit den Sulphaten der Magnesiareihe Doppel-

salze giebt, wenn man ihre gemischten Lösungen bei 36,5° krystallisiren lässt. Diese Verbindungen entstehen bei niedrigerer Temperatur nicht. (C. r. **78**. 194.)

A. Terreil, Neue Untersuchungen über die *Darstellung des Kermes; Einwirkung der Alkali- und Alkalierd-Carbonate auf Schwefelantimon*. Bei seinen Untersuchungen über die Antimonverbindungen hat sich Vf. auch mit der Darstellung des Kermes beschäftigt, und es fielen ihm dabei besonders die Schwankungen in der Ausbeute auf, je nachdem man kohlens. Kali oder Natron anwandte, resp. auf nassem oder trockenem Wege arbeitete. Er hat nach den Ursachen geforscht und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Um Kermes auf nassem Wege durch Einwirkung von kohlens. Alkali auf Schwefelantimon darzustellen, muss das Carbonat in Kohlensäure und Alkali zersetzt werden; letzteres geht zum Theil in das Antimonsulphosalz, zum Theil in Antimonit über. Die siedende Lösung des ersteren löst einen Ueberschuss von Schwefelantimon und dieser Ueberschuss schlägt sich mit dem wenig löslichen Ammoniak nieder und bildet den Kermes. Nur kohlens. Natron kann diese Reaction hervorbringen. 2. Kohlens. Kali wird auf nassem Wege durch Schwefelantimon zersetzt; man erhält daher in diesem Falle weder Kermes noch Antimonsulphosalz. Dieses unerwartete Verhalten giebt die Möglichkeit, die Gegenwart selbst ganz geringer Mengen von Natron in dem kohlens. Kali aus Weinstein und im zweifachkohlens. Kali nachzuweisen, Salze, welche man in der Regel für rein hält, mit denen Vf. gleichwohl immer mehr oder weniger grosse Mengen von Kermes erhalten hat. Um völlig reines kohlens. Kali darzustellen, hat Vf. schwefels. Kali durch Barythydrat zersetzt und das dadurch abgeschiedene Kali mit Kohlensäure gesättigt. Das so erhaltene Salz löst nicht die geringste Spur von Schwefelantimon auf nassem Wege. 3. Kohlens. Kali auf trockenem Wege mit Schwefelantimon geschmolzen giebt eine Masse, welche, mit siedendem Wasser aufgenommen, eine Lösung liefert, aus der sich beim Abkühlen viel Kermes abscheidet, und die überdies wenig Antimon in Lösung hält. Kohlens. Natron giebt unter denselben Bedingungen eine Flüssigkeit, welche fast alles Antimon im Zustande von Sulphosalz enthält und nur wenig Kermes absetzt. 4. Das Schwefelantimon greift den kohlens. Kalk auf nassem Wege nicht an. 5. Durch Kalkmilch wird es dagegen zersetzt; man erhält eine Flüssigkeit, welche mitunter beim Abkühlen eine sehr kleine Menge einer chromgelben Substanz absetzt, aber meistens alles Schwefelantimon im Zustande von Sulphosalz enthält; sie enthält überdies antimonigsauren Kalk, welcher später in kleinen sechseitigen Tafeln krystallisirt. In Berührung mit Luft und unter dem Einfluss von Kohlensäure zersetzt sich die Lösung: sie scheidet allmälig das sämmtliche Antimon als dunkelbraunen Kermes ab. 6. Baryt- und Strontianhydrat greifen das Schwefelantimon nicht an.

Es folgt aus diesen Thatsachen, dass die Herstellung des Kermes auf nassem Wege und mit kohlens. Natron gelingt; dass auf trockenem Wege das kohlens. Kali mehr Kermes giebt als das kohlens. Natron; dass das kohlens. Kali auf nassem Wege keinerlei Wirkung auf das Schwefelantimon ausübt, wodurch ein Mittel gegeben ist zur Bestimmung geringer Mengen von Natron im kohlens. Kali; dass das Kalkhydrat auf nassem Wege das Schwefelantimon angreift, während Baryt- und Strontianhydrat ohne Einwirkung sind. (C. r. **77**. 1500.)

Fr. Stolba, Zur *Darstellung des Thalliums aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken*. Bei der wiederholten Aufarbeitung des thalliumhaltigen Flugstaubes zweier Schwefelsäurefabriken, welche den Schwefelkiess von Meggen benutzen, wandte Vf. zur Abscheidung des Thalliums der Hauptsache nach eine Methode an, welche auf die Bildung von Thalliumalaun ausgeht und sich aus dem Folgenden ergeben wird. Der Flugstaub wurde mittels eines groben Siebes von den beigemengten Ziegel-, Mörtel- und Thonstücken gesondert und partienweise mit Wasser ausgekocht, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden war. Der Brei wurde auf ein passendes grosses Filter gebracht und daselbst nach dem Abtropfen unter fleissigem Umrühren mit heissem Wasser sorgfältig ausgesüsst. Die Waschwässer dienten nach dem Ansäuern mit Säure zum Auskochen einer frischen Partie u. s. w. Das erste ziemlich concentrirte Filtrat wurde in sehr flachen Schalen bis zum Krystallisationspunkte eingedampft, wobei sich beim Erkalten grosse und schöne röthlich gefärbte Krystalle von Thallium-Thonerde-Eisenalaun absetzen. Die Mutterlauge, nach Zusatz von etwas schwefelsaurer Thonerde nochmals abgedampft, gab noch eine kleine Menge gemischter Alaune. Die letzten Mutterlaugen sowie das Spülwasser der Krystalle mittels roher Salzsäure ausfällt, schieden eine auffallend geringe Menge von Chlorthallium aus. Die Krystalle des rohen Thalliumalaunes wurden aus mit Schwefelsäure gesäuertem Wasser zweimal hintereinander krystallisirt, wodurch ein Alaun erhalten wurde, der mit reinem Zink und etwas Schwefelsäure versetzt reines Thallium lieferte und mit reiner Salzsäure reines Chlorthallium gab. Man kann das Princip dieser Methode auch in der Art verwerthen, dass man in bekannter Art rohes Chlorthallium darstellt, dieses mit Schwefelsäure zunächst in Sulphat und dann mittels schwefelsaurer Thonerde in Thalliumalaun überführt, der durch Krystallisation gereinigt werden kann. Dem Vf. scheint die erstere Methode bequemer zu sein, da die lästige Zersetzung des Chlorids mittels Schwefelsäure hinwegfällt. Da der Thalliumalaun in heissem Wasser bedeutend löslicher ist, wie in kaltem, bietet die Ueberführung des viel schwerer löslichen Sulphates in den entsprechenden Alaun den grossen Vortheil dar,

die Thalliumverbindung aus viel kleineren Quantitäten Wassers, demnach viel bequemer und rascher umkrystallisiren zu können, und doch das Metall in einer Verbindung zu behalten, die gleich leicht auf Metall oder Chlorid, Jodid verarbeitet werden kann. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgetheiit.)

Grüel, Bedingungen zur *sicheren Zündung der Döbereiner'schen Platinfeuerzeuge.* Der Platinschwamm muss aus chemisch reinem Platin dargestellt sein und an seinem vorderen, dem Gasstrom zugekehrten Theil einige frei hervorstehende Kräusel besitzen, weil diese hervorragenden Theile sofort ins heftigste Weissglühen gerathen und dadurch eine sichere und schnelle Zündnng veranlassen. Das Wasserstoffgas muss frei von Arsenik- und von Antimonwasserstoff sein, daher die Anwendung reiner Schwefelsäure und reinen Zinks geboten ist. Da gegenwärtig die meiste Schwefelsäure nicht mehr aus Schwefel, sondern schwefelhaltigen Erzen, die stets arsenikhaltig sind, hergestellt sind, so ist es schwer, die gewöhnliche käufliche Schwefelsäure rein anzutreffen. Auch die Anwendung der Nordhäuser Schwefelsäure zur Bereitung der Füllungsflüssigkeit ist nicht zu empfehlen, da dieselbe meist schweflige Säure enthält, welche in Berührung mit Zink die Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher gleichfalls schädlich auf den Platinschwamm wirkt, veranlasst. Die Zinkkloben dürfen nicht aus den bei den Klempnern vorhandenen Abfällen, die mit anhängendem Schnelloth und antimonhaltigem Material verunreinigt sind, angefertigt werden, sondern müssen aus reinem Plattenzink gegossen werden. Selbst ein grösserer Gehalt des Zinks an Blei ist nachtheilig, weil sich letzteres als eine schwammartige Masse abscheidet, die das saure Wasser in sich aufnimmt und dann auf unangenehme Weise die Gasentwickelung länger andauern lässt, als es unter normalen Verhältnissen geschehen soll. Die Ausströmungsöffnung darf nicht zu gross und die Entfernung des Platinschwammes dagegen nicht zu klein sein. Die Reinigung der kleinen Oeffnung geschehe nicht von vorn her, sondern nach abgeschraubter Spitze von hinten mit einer Perlnadel. Kleine Formen von Zündmaschinen sind verwerflich, weil sie zu häufiger Erneuerung der Füllung bedürfen, und es andererseits vortheilhaft ist, wenn das Gas aus feiner Spitze, aber mit etwas starkem Drucke ausströmt. Die Zündung der Maschine versagt endlich häufig in Zimmern, die Schwefelwasserstoffgas oder Ammoniak, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten, so in Zimmern bei Torfheizung und zu frühem Schluss der Ofenklappe, ferner in der Nähe von Latrinen, Pferdeställen etc. Unter günstigen Verhältnissen muss die Dauer der Wirksamkeit eines Platinschwammes als eine fast unbegrenzte bezeichnet werden. Es gehört hierzu noch die Bedingung, dass der Gasstrom nie so stark sein darf, dass er über den Platinschwamm hinausschlägt, da derselbe in diesem Falle eine zu starke Glühhitze erleidet, die seine Structur verändert. (Polyt. Notizbl. **23.** 30.)

4. Organische Chemie.

P. u. A. Thenard, Ueber *flüssiges und festes Acetylen*, entstanden unter dem Einflusse dunkler Entladungen. Wenn man Acetylen der Einwirkung dunkler Entladungen aussetzt, so condensirt sich das Gas rasch in Mengen von 4 – 5 Cm. für jede Minute und bald erblickt man auf der Innenwand des Apparates einen festen Ueberzug. Dieser Körper hat genau die Zusammensetzung des gasförmigen Acetylens; er widersteht allen Lösungsmitteln, selbst rauchender Salpetersäure, welche in der Kälte auf ihn in keinerlei Weise einwirkt. Durch eine Abänderung der Versuchsbedingungen konnte man das Acetylen auch in flüssigem Zustande erhalten. Ueber den Grad der Condensation können die Vff. noch nichts angeben. (C. n. **78.** 219.)

Fr. Stolba, Ueber die *Reinigung der Oxalsäure.* Wenn es sich um die Darstellung grösserer Quantitäten reiner Oxalsäure handelt, so empfiehlt sich nach des Vf. Versuchen das schon von anderer Seite empfohlene Umkrystallisiren aus Salzsäure. Wenn man nämlich die zu reinigende Oxalsäure in der genügenden Menge einer 10—15 p. c. siedenden Salzsäure löst, das Filtrat erkalten lässt, die Mutterlauge durch Absaugen entfernt und so lange mit kleinen Quantitäten Wasser nachwäscht, bis das Ablaufende nur sehr geringe Mengen von Salzsäure enthält, so braucht man die feuchten Krystalle nach dem Absaugen der Mutterlauge nur aus reinem Wasser umkrystallisiren zu lassen, um in der abgewaschenen Oxalsäure ein ganz reines Product zu erhalten. Wesentlich ist hierbei der Umstand, dass man in beiden Fällen die heisse Lösung unter stetem Umrühren rasch erkalten lasse, um kleine Krystalle zu erhalten, da die beim langsamen Erkalten sich bildenden grossen Krystalle Mutterlauge einschliessen können. Selbst grössere Quantitäten von in dieser Art gereinigter Oxalsäure verflüchtigen beim Erhitzen in einem Platintiegel ohne den geringsten Rückstand zu lassen. Die erhaltenen Mutterlaugen können mit Vortheil auf oxalsaures Ammoniak verarbeitet werden, da sie beim Neutralisiren mit kohlensaurem Ammoniak das meiste Oxalat ausscheiden, da sich dasselbe bekanntlich in einer Lösung von Chlorammonium schwieriger löst, als in reinem Wasser. Vf. hat sich einer in dieser Art gereinigten Oxalsäure zur Zersetzung des Cäsiumplatinchlorids mit gleichem Erfolge wie bei dem analogen Kaliumsalze bedient. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgetheilt.)

E. Bourgoin, Ueber die *Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser*. Die Löslichkeitsbestimmungen zwischen 0 und 50° wurden in der Weise ausgeführt, dass man die Säure mit destillirtem Wasser erhitzte und dann die Lösung langsam bis auf den Punkt abkühlen liess, bei welchem die acidimetrische Bestimmung vorgenommen wurde. Das Gemenge wurde hierauf zuvor lebhaft geschüttelt, um jede Uebersättigung zu vermeiden. 100 Thle. Wasser enthalten folgende Mengen Bernsteinsäure gelöst:

Bei 0,0°	2,88	Bei 27,0°	8,14
„ 8,5°	4,22	„ 35,5°	12,29
„ 14,5°	5,14	„ 40,5°	15,37
„ 17,0°	5,74	„ 48,0°	20,28.

Ueber 50° liess sich die Prüfung auf acidimetrischem Wege nicht mehr leicht ausführen Nach der gewöhnlichen Methode, welche weniger genau ist und welche darin besteht, das Wasser zu verdampfen und den trockenen Rückstand zu wägen, erhielt Vf. folgende Zahlen:

Bei 78° 60,775 und bei Siedehitze 120,186.

Ueber 50° nimmt also die Löslichkeit rasch zu und zwar derart, dass beim Sieden die Säure sich in weniger als ihrem eigenen Gewichte Wasser löst und nicht in 2 Thln. Wasser, wie Lecanu angiebt. (C. r. **78**. 195.)

E. Grimaux, *Synthese des Oxalylharnstoffes (Parabansäure)* Die Derivate der Harns. können als zusammengesetzte Harnstoffe betrachtet werden, welche zweibasische Säureradicale enthalten. Die einen entsprechen den sauren Harnstoffsalzen minus den Elementen von 1 Mol. Wasser; dies sind die Uraminsäuren:

$$\underbrace{C_2O_4H_2,CON_2H_4}_{\text{Saures Harnstoffoxalat}} - H_2O = \underbrace{C_3O_4N_2H_4}_{\text{Oxalursäure.}}$$

Die anderen deriviren von denselben sauren Salzen unter Elimination von 2 Mol. Wasser; dies sind die Ureïde:

$$\underbrace{C_2O_4H_2,CON_2H_4}_{\text{Saures Harnstoffoxalat}} - 2H_2O = \underbrace{C_3O_3N_2H_2}_{\text{Parabansäure.}}$$

Vf. hat eine Untersuchungsreihe begonnen, um zur Synthese dieser Art von Verbindungen zu gelangen. Begonnen wurde mit dem Oxalylharnstoffe oder der Parabansäure. Henry erhielt Oxalursäure-Aethyl durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorür, $C_2O_4\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases}$, auf Harnstoff, und da Pike ein Homologes der Oxalursäure, die Succinursäure, $C_5H_8N_2O_4$, durch Schmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Harnstoff erhalten hat, so glaubte Vf., dass man behufs der Synthese der Ureïde damit beginnen müsse, den Uraminsäuren die Elemente des Wassers zu entziehen. Schreibt man die Formel der Oxalurs., $CO\begin{cases}NH_2\\NH\text{-}CO\text{-}COH\end{cases}$, so erscheint diese Verbindung analog der Oxaminsäure $\begin{vmatrix}CO-NH_2\\CO_2H\end{vmatrix}$, halb als Säure, halb als Amid. Als Säure muss sie mit Phosphorchlorüren ein Chlorür, $CO\begin{cases}NH_2\\NH\text{-}CO\text{-}CO\text{-}Cl\end{cases}$ geben und da die Säurechlorüre, mit Amiden erhitzt, Chlorwasserstoff eliminiren, so war anzunehmen, dass ein solches Chlorür wenig beständig sein und die Elemente der Chlorwasserstoffsäure verlieren würde, um sich in Oxalylharnstoff, $C_3O_3N_2H_4 = CO\begin{cases}NHCO\\!\\NHCO\end{cases}$, umzuwandeln. Auf Grund dieser Erwägungen hat Vf. *Phosphoroxychlorür auf Oxalursäure* einwirken lassen. Wohl getrocknete Oxalursäure wurde mit dem dreifachen Gewichte Phosphoroxychlorür gemengt und im Oelbade auf 200° erhitzt. Nach dem Verjagen des Oxychlorürs wurde diese Temperatur so lange inne gehalten, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Der Inhalt des Ballons bildete dann eine weisse Masse, welche sich leicht in kaltem Wasser löste, während die Oxalursäure selbst in Wasser fast unlöslich ist. Die Lösung wurde, um eine geringe Menge brauner Substanz zu entfernen, filtrirt u. dann im Wasserbade zur Trockne gedampft. Die Krystalle zwischen Fliesspapier abgepresst, wurden in siedendem Alkohol gelöst, welcher einen geringen rothen amorphen Rückstand hinterliess, die alkoholische Lösung wurde dann zur Trockne gedampft und der Rückstand durch zweimalige Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt. Der so erhaltene Körper besitzt alle Eigenschaften des Oxalynharnstoffes; leicht löslich in Wasser und Alkohol und daraus in glänzenden Blättern sich abscheidend, welche einen sauren Geschmack besitzen; er lässt sich unverändert auf 200° erhitzen, zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur unter Entstehung eines weissen Sublimates und Entwickelung von stechenden, nach Cyansäure

riechenden Dämpfen, während ein kohliger Rückstand hinterbleibt. Seine Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyde einen weissen pulverigen Niederschlag, trübt sich nicht durch essigs. Kalk, entwickelt mit Kali gekocht Ammoniak und giebt, darauf mit Essigsäure übersättigt, einen reichlichen Niederschlag von Kalksalz. Der Name Parabansäure scheint dem Vf. ungeeignet. (C. r. 77. 1548.)

A. Béchamp, Untersuchungen über *Isomerieen unter den Eiweisskörpern*. (C. r. 77. 1525.)

Dumas, Bemerkungen hierzu. (C. r. 77. 1529.)

F. Wurtz, Ueber die Einwirkung von *Jod auf Harnsäure*. Wenn man Jod auf in Wasser vertheilte Harnsäure einwirken lässt, so verschwindet dasselbe allmälig in der Wärme rascher. Die Harnsäure wird zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten fand sich Alloxan neben Jodwasserstoffsäure. (C. r. 77. 1548.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Maudet, Ueber die chemische Zusammensetzung gewisser Parenchyme der Pflanzen. (C. r. 77. 1497.)

A. Merget, Ueber *Thermodiffusion in den Blättern* und über die *Circularbewegungen*, welche daraus beim Acte der *Chlorophyllrespiration* hervorgehen. (C. r. 77. 1468.)

A. Trécul, Ueber den *Ursprung der Bierhefe*. Antwort an Pasteur. (C. r. 77. 1512.)

Pasteur, *Erwiederung darauf*. (C. r. 77. 1519.)

L. Pasteur, *Erzeugung von Hefe in einer zuckerhaltigen Lösung mineralischer Salze*. Vf. hat in früherer Zeit durch verschiedene Versuche, die er für entscheidend hielt, dargethan, dass sich bei der alkoholischen Gährung nicht nur kein Ammoniak bildet (was man früher glaubte), sondern auch das Ammoniak, zu gährenden Säften hinzugefügt, verschwindet, um an der Bildung der Hefezellen theilzunehmen. Er hat ferner gezeigt, dass die Alkoholhefe sich in reiner Zuckerlösung, der man ein Ammoniaksalz und Hefeasche oder alkalische und erdische Phosphate zugefügt hatte, vermehrt. Dieser Ansicht ist von Liebig widersprochen worden, dem die Versuche von Pasteur nicht überzeugend erschienen. In der That war es Letzterem bisher auch nicht gelungen, auf genanntem Wege eine reine Alkoholgährung hervorzurufen; es entstanden in solchen zuckerhaltigen Lösungen von Mineralsalzen in der Regel weit leichter Bakterien, Milchsäurehefe und andere niedere Wesen als Bierhefe selbst. Liebig hat in seiner Arbeit über die Alkoholgährung die Ansichten Pasteur's eingehend behandelt und P. seinerseits hat darauf erwidert (vergl. C.-Bl. 1872. 22), indem er namentlich hervorhob, dass er sich anheischig mache, Versuche zur Unterstützung seiner Ansicht vor einer zu ernennenden Commission auszuführen. Jetzt theilt er mit, dass er, nachdem es ihm gelungen, reine Hefe darzustellen (C.-Bl. 1874. 14), mit solcher in einer Zuckerflüssigkeit der beschriebenen Art auch eine reine Alkoholgährung zu erzeugen im Stande ist. Er zeigte der Akademie eine gährende Flüssigkeit, welche durch Auflösen von reinstem Candiszucker unter Zusatz von etwas Hefeasche und einem Ammoniaksalze, sowie einer ganz geringen, so zu sagen unwägbaren Spur reiner Hefe hergestellt war. Die Gährung war in vollem Gange: Hefe hatte sich schon in ganz beträchtlicher Menge gebildet; der Zucker war zum grössten Theile verschwunden und keinerlei andere als Alkoholgährung war eingetreten. Auf diesem Wege lassen sich beliebig grosse Mengen Zucker in Alkohol umwandeln, und alle Hefe, die dabei entsteht, kann den Stickstoff, den Phosphor und den Schwefel, den sie enthält, nur aus den mineralischen Substanzen gezogen haben. Hiernach ist, wie Vf. meint, bewiesen, dass die Alkoholgährung correlativ mit der Ernährung und dem Lebensprocesse der Hefe verläuft. — Zugleich macht Vf. dieses Resultat gegen Trécul geltend, welcher mit Anderen eine Umwandlung der Hefe in Penicillium glaucum annimmt. (C. r. 78. 213.)

A. Trécul macht in Bezug auf den letzten Punkt einige Bemerkungen. (C. r. 78. 217.)

Jul. Donath, Ueber *die bei der sauren Reaction des Harns betheiligten Substanzen*. In dieser Abhandlung wird ein Verhalten eigenthümlich labilen Gleichgewichtes näher erörtert, welches man beobachtet, wenn Hippursäure oder andere organische Säuren auf dreibasisches oder gewöhnliches, phosphors. Natron einwirken, und das auch für thierische Flüssigkeiten von Bedeutung ist. Die einzelnen Versuche selbst lassen sich in gedrängter Kürze nicht gut wiedergeben. (Wien. Anz. 1871. 3.)

Const. Ewers, Ueber die physiologischen Wirkungen des aus *Aconitum ferox* dargestellten *Aconitins* (Pseudoaconitin, Aconitum anglicum, Nepalin). (Pharm. Ztschr. f. Russl. 12. 705.)

Rich. Maly u. **Jul. Donath**, Beiträge zur *Chemie der Knochen*. (Sitzber. der Wien. Akad. 68. 19.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Baumhauer, Ueber *Aetzfiguren an Krystallen.* (Pogg. Ann. **150.** 619.)

Ad. Carnot, Ueber das *Wismuthlager von Meymac.* (C. r. **78.** 171; C.-Bl. 1874. 40.)

Th. Hübener, Ueber ein eigenthümliches Vorkommen *krystallisirter Kieselsäure.* Vor ungefähr einem Jahre behandelte Vf. Gölitzer Braunkohlen zum Zwecke der Darstellung von mikroskopischen Producten mit Schulze'scher Macerationsflüssigkeit (einer Lösung von chlorsaurem Kalium in Salpetersäure). Nachdem die Kohle hinlänglich mit dieser Flüssigkeit behandelt, darauf mit Ammoniak und Alkohol ausgezogen war, fand sich bei der mikroskopischen Prüfung in dem Rückstande eine Menge kleiner Krystalle, deren Form (an beiden Seiten zugespitzte sechsseitige Säulen) keinen Zweifel daran liess, dass dieselben aus krystallisirtem Quarz bestanden. Durch wiederholtes Glühen des genannten Rückstandes u. Behandeln mit Salzsäure liessen sich dieselben leicht isoliren. Aus höchstens einem Kilogramm der betreffenden Kohle hat Vf. auf diese Weise ungefähr drei Gramm der Krystalle erhalten. In anderen Braunkohlen fand er dieselben bisher noch nicht. Leider gelang es bisher noch nicht, von dem über der Braunkohle etwa lagernden Sande zu bekommen; da aber der oben erwähnte Rückstand fast gar keine Körner von gewöhnlichem Quarze enthält, so liegt die Vermuthung nahe, dass durch den Einfluss der bei der Humificirung der Kohle auftretenden Producte (Humussäure etc.) in dieselbe hineinfiltrirte Lösung kieselsaurer Salze zersetzt sei, wobei die Kieselsäure krystallinisch abgeschieden wurde. Bisher allerdings nur im Kleinen angestellte Versuche, durch längeres Digeriren von Humussubstanzen mit Lösungen kieselsaurer Salze die Kieselsäure krystallinisch abzuscheiden, sind bis jetzt noch resultatlos geblieben. Vf. wird diese Versuche jedoch längere Zeit hindurch fortsetzen und zweifelt nicht, dass es gelingen werde, auf diese Weise krystallisirte Kieselsäure aus Lösungen abzuscheiden. (Pogg. Ann. **150.** 643.)

F. C. Schneider, Analyse der *euganäischen Thermen* bei La Battaglia und der *Schwefelquellen* von Trentschin-Teplitz. Erstere gelten allgemein als Schwefelthermen, und doch ist nicht einmal mittels Nitroprussidnatrium eine Spur von Sulphurete bildendem Schwefel weder in den Thermen von Monte Irone bei Abano, noch in jenen von St. Helena bei Battaglia nachzuweisen. Dagegen wurde in derselben Borsäure nebst sehr geringen Mengen von Jod und Brom gefunden. Die Thermen von Trentschin-Teplitz enthalten Strontium. Als zuverlässigste Controle sowohl für die Gesammtmenge der in Mineralwässern enthaltenen festen Bestandtheile, als für die Gesammtmenge der Basen empfiehlt Schneider die Umwandlung des Abdampfrückstandes in Sulphate und in die Bestimmung der darin enthaltenen Schwefelsäure. (Wien. Anz. 1874. 7.)

Fr. Stolba, Ueber *chromsaures Kalk-Kali als Indicator bei der Mohr'schen Chlor-Bestimmungsmethode.* Die maassanalytische Bestimmung von Chlor nach Mohr, welche so vorzügliche Resultate liefert, erfordert bekanntlich die Anwendung völlig chlorfreien neutralen chromsauren Kalis als Indicator. Da man das Präparat im Handel selten rein beziehen kann und die Reinigung mit Silberlösung bei einem sehr verunreinigten Präparate wenig vortheilhaft ist, so versuchte Vf. das chromsaure Kalk-Kali anzuwenden, nachdem man sich diese Verbindung mit Leichtigkeit völlig chlorfrei darstellen kann, und dieselbe jahrelanger Erfahrung zu Folge das chromsaure Kali vollkommen ersetzt. Er bereitet es in folgender Art. Doppeltchromsaures Kali, welches durch Umkrystallisiren völlig chlorfrei erhalten werden kann, wird in dem 8fachen Gewichte Wassers gelöst und zum Kochen erhitzt. Zu der heissen Lösung fügt man gut ausgewässertes und demnach chlorfreies Kalkhydrat so lange hinzu, bis die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat und zu Folge Kalküberschusses beim Anblasen Häutchen von kohlens. Kalk bildet. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit ab und lässt dieselbe durch langsames Verdampfen concentriren, wobei sich der überschüssige Kalk als Carbonat ausscheidet, oder man kann in die heisse Flüssigkeit Kohlensäure einleiten, welche natürlich sorgfältig gewaschen werden muss, falls sie mittels Salzsäure dargestellt worden. Die decantirte Flüssigkeit ist zum Gebrauche fertig, da sie in angegebener Art bereitet, keine Spur Chlor enthält. (Sitzungsber. d. böhm. Ges. d. W.; vom Verfasser mitgetheilt.)

A. Terreil, Ueber die *Nachweisung von kohlens. Natron im kohlens. Kali.* Nach des Vfs. Untersuchung eignet sich hierzu das Schwefelantimon (vgl. ob.: Ueber die Darstellung des Kermes etc. S. 118). (C. r. **77.** 1500.)

R. Ulbricht, Beiträge zur Methode der *Weinanalyse.* (Ann. d. Oenol. **3.** 1. Hft.)

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Knochen bei kalk- oder phosphorsäurearmer Nahrung,

von

H. Weiske und E. Wildt.

Nachdem frühere Versuche (C.-Bl. 1872. 724) als Resultat ergeben hatten: dass einerseits die Entziehung von Kalk oder Phosphorsäure im Futter bei ausgewachsenen Thieren (Ziegen) zwar nachtheilige Folgen und zuletzt den Tod herbeiführte, auf die Zusammensetzung der Knochen aber ohne Einfluss blieb und nicht Knochenbrüchigkeit verursachte, dass aber auch andererseits (C.-Bl. 1873. 262) verschiedenartige, der Nahrung von Thieren des verschiedensten Alters (Kaninchen) beigemengte Erdphosphate auf die Zusammensetzung der Knochen nicht influirten, sollte jetzt durch weitere Versuche festgestellt werden, ob Kalk- oder Phosphorsäuremangel im Futter junger, im starken Wachsthume begriffener Thiere einen Einfluss auf die Knochenzusammensetzung ausübte.

Als Versuchsthiere wurden 3 circ. $2^1/_2$ Monate alte, frisch geschorene Lämmer der Southdown-Race von gleicher normaler Beschaffenheit verwendet, und zwar sollte Nr. I derselben mit sehr phosphorsäurearmem, Nr. II mit sehr kalkarmem Futter, Nr. III. dagegen normal ernährt werden. Nr. I und II erhielten als Nahrung die bereits früher beschriebenen Stoffe, bestehend aus mit Salzs. ausgezogenem Strohhäcksel, Stärke, Zucker, Caseïn unter Beigabe von kohlensaurem Calcium, resp. phosphorsaurem Natrium und destillirtem Wasser. Nr. III erhielt gutes Wiesenheu nach Belieben. Jedes der Thiere befand sich ohne Streu in einem getrennten, mit Bretern ausgekleideten Stalle. Sowohl Lamm I als auch Lamm II nahmen das vorgelegte Futter ohne Widerwillen an und verzehrten das ihnen zugewogene Quantum stets vollständig und gleichmässig bis zum Schlusse des Versuches.

Während der 55tägigen Versuchsperiode vom 14. Mai bis zum 8. Juli 1872 hatte jedes der beiden Thiere folgendes Futterquantum consumirt:

8500,0 Grm. Strohhäcksel,
4250,0 Grm. Stärke,
1065,0 Grm. Zucker,
1065,0 Grm. Caseïn.

In dieser Futtermischung waren nach einer bereits früher angeführten Analyse in Summa 10,73 Grm. Kalk und 21,29 Grm. Phosphorsäure enthalten, so dass jedem Thiere pro Tag nur 0,195 Grm. Kalk und 0,387 Grm. Phosphorsäure in seiner Nahrung zugeführt wurden, eine Quantität, die zumal für junge wachsende Thiere als verschwindend klein angesehen werden darf. Ausserdem hatte Thier I pro Tag 6,0 Grm. kohlensaures Calcium, Thier II dagegen 4,0 Grm. phosphorsaures Natrium erhalten.

Jeden Montag früh wurden alle 3 Lämmer nüchtern gewogen, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

	Lamm I phosphorsäurearme Nahrung	Lamm II kalkarme Nahrung	Lamm III normale Nahrung
Am 14. Mai	46,0 Pfd.	47,0 Pfd.	43,5 Pfd.
„ 20. „	45,0	44,5	44,5
„ 27. „	42,0	39,5	45,5
„ 3. Juni	40,0	35,0	48,5
„ 10. „	35,0	35,5	47,0
„ 17. „	34,5	33,5	50,5
„ 24. „	32,0	33,5	52,5
„ 1. Juli	33,4	35,0	54,5
„ 8. „	32,0	34,0	57,0
Gewichts-Zu- oder Abnahme	—14,0 Pfd.	—13,0 Pfd.	+13,5 Pfd.

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, zeigten die zu Anfang des Versuches in nahezu gleichem Ernährungszustande befindlichen 3 Thiere sehr bald je nach ihrer Fütterungsweise ein sehr verschiedenes Verhalten: Während Lamm III gleichmässig zunahm, verloren Lamm I und II in demselben Maasse an Gewicht. Am Schlusse des Versuches hatte das normal ernährte Lamm 13,5 Pfd. zugenommen, dagegen war das lebende Gewicht der beiden anderen Thiere im Durchschnitt um 13,5 Pfd. gesunken. Die Differenz, welche sich im Laufe der 55tägigen Fütterung herausgestellt hatte, betrug demnach bei jedem der beiden abnorm gefütterten Lämmer gegenüber dem normal ernährten 27 Pfd. d. i. 58 p. c. des anfänglichen lebenden Gewichtes.

Am 8. Juli war Thier II dem Verenden nahe und auch Thier I so schwach, dass es kaum mehr aufzustehen vermochte. Es wurden daher alle 3 Lämmer geschlachtet, ihre einzelnen Bestandtheile gewogen und das gesammte Skelet behufs späterer Untersuchung präparirt. Erscheinungen von Knochenkrankheiten liessen sich nach des Thierarztes Prof. Dr. DAMMANN bei keinem der beiden abnorm ernährten Lämmer wahrnehmen. Die Schlachtresultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

	Lamm I		Lamm II		Lamm III	
	Absolut. Gewicht in Grm.	p. c. des lebenden Gewichtes	Absolut. Gewicht in Grm.	p. c. des lebenden Gewichtes	Absolut. Gewicht in Grm.	p. c. des lebenden Gewichtes
Lebend. Gewicht	16000,00	—	17000,00	—	28500,00	—
Schlachtgewicht	7640,00	47,75	7900,00	46,47	12620,00	44,28
Fell mit Klauen	1460,00	9,12	1410,00	8,30	1250,00	4,38
Verblutungsblut	767,25	4,80	562,55	3,31	1107,25	3,89
Leber	197,65	1,23	190,55	1,12	381,95	1,34
Lunge	197,05	1,23	176,35	1,04	256,95	0,90
Herz	79,35	0,50	86,35	0,51	112,75	0,40
Nieren	75,05	0,47	73,25	0,43	78,45	0,28
Milz	19,35	0,12	22,45	0,13	31,35	0,11
Magen, Gedärme mit Inhalt u. Verlust	5564,30	34,78	6578,50	38,69	12661,30	44,42
Summa	16000,00	100,00	17000,00	100,00	28500,00	100,00

Die Gewichte des luftrockenen Skeletes, des Kopfes, Rumpfes und der Beine, sowie der vom 14. Mai bis 8. Juli gewachsenen Wolle waren nachstehende:

	Lamm I		Lamm II		Lamm III	
	Absolut. Gewicht in Grm.	p. c. des lebenden Gewichtes	Absolut. Gewicht in Grm.	p. c. des lebenden Gewichtes	Absolut. Gewicht in Grm.	p. c. des lebenden Gewichtes
Skelet	1309,0	8,18	1205,0	7,09	1529,0	5,37
a. Kopf	225,0	1,46	196,0	1,15	231,0	0,81
b. Rumpf	506,0	3,16	442,0	2,60	567,0	1,99
c. Beine	578,0	3,61	567,0	3,34	731,0	2,57
α. os metacarpi d.*	19,275	0,121	20,796	0,122	22,776	0,080
Wolle	115,0	0,72	140,0	0,82	262,0	0,92

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zunächst, dass die einzelnen Theile der verschiedenartig ernährten Thiere in verschiedenem Verhältnisse ab, resp. zugenommen haben. Das Gewicht der Leber, Lunge, Herz, Milz, Wolle hat sich bei den beiden

* Spec. Gew. des wasser- und fettfreien Knochenpulvers. I., 2,2920—II., 2,2836—III, 2,2812.

abnorm ernährten Lämmern im geraden Verhältniss zur Gesammtlebendgewichts-Abnahme vermindert, so dass hier die p. c. Werthe bei allen 3 Thieren nahezu übereinstimmen: dagegen hat bei den Nieren, Fell mit Klauen und Skelet eine derartige proportionale Gewichtsverminderung nicht stattgefunden, und in Folge dessen fallen die betreffenden p. c. Werthe bei dem normal ernährten Thiere nicht unbeträchtlich niedriger aus, als bei den beiden andern.

Ob das Skelet der beiden kalk-, resp. phosphorsäurearm ernährten Lämmer überhaupt eine Gewichtsvermehrung* oder Verminderung während der 55tägigen Fütterung erfahren hat, lässt sich, da das Gewicht des Skeletes zu Anfang des Versuches unbekannt ist, mit Bestimmtheit nicht ermessen. Ein Unterschied zwischen der Beschaffenheit der Knochen der abnorm und normal ernährten Thiere war mit Ausnahme des Fettgehaltes nicht zu bemerken. Die Knochen des normal gefütterten Lammes erwiesen sich nämlich, wahrscheinlich in Folge des besseren Ernährungszustandes, durchweg fettreicher.

Zur weiteren Beurtheilung der chemischen Zusammensetzung der Knochen wurde wieder das os metacarpi dextri und sinistri verwendet und bei der Analyse das bereits früher angegebene Verfahren eingeschlagen. Da jedoch nach neueren Untersuchungen von Aeby (C.-Bl. 1872. 405) und Wildt (C.-Bl. 1873. 630) der Kohlensäuregehalt in den frischen Knochen ein grösserer ist, als in der daraus dargestellten Asche und auch durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak der ursprüngliche Kohlensäuregehalt nicht wieder erlangt wird, so wurde diesmal sowohl in der Knochensubstanz als auch in der entsprechenden Knochenasche der Kohlensäuregehalt bestimmt und das jedesmalige Deficit für den p. c. Aschengehalt der Knochen in Rechnung gebracht. (S. nachstehend analytische Belege.) Von dem os metacarpi dextri eines jeden der 3 Versuchsthiere wurde wie früher die Gesammtmasse, von dem os metacarpi sinistri dagegen nur die compacte Substanz zur Untersuchung verwendet. Letztere war dadurch gewonnen worden, dass von jedem der angeführten Knochen ein gleichgrosses Mittelstück herausgesägt und dieses sorgfältig von accessorischen Bestandtheilen gereinigt wurde.

Alle nachstehenden Zahlen beziehen sich auf von Fett und in Wasser löslichen Bestandtheilen befreite Knochensubstanz und sind das Mittel zweier übereinstimmender Analysen:

A. os metacarpi dextri. (Ganzer Knochen.)

	Lamm I phosphorsäurearme Nahrung	Lamm II kalkarme Nahrung	Lamm III normale Nahrung
Organische Substanz	32,86 p. c.	35,68 p. c.	33,18 p. c.
Unorganische Substanz	67,14	64,32	66,82
a. Kalk	34,76	34,00	35,01
b. Magnesia	0,62	0,63	0,70
c. Phosphorsäure	26,45	26,18	26,79

* Auf Kosten anderer Gewebsbestandtheile.

B. os metacarpi sinistri. (Compacte Substanz.)

	Lamm I phosphorsäurearme Nahrung	Lamm II kalkarme Nahrung	Lamm III normale Nahrung
Organische Substanz	29,80 p. c.	30,15 p. c.	29,64 p. c.
Unorganische Substanz	70,20	69,85	70,36
a. Kalk	36,30	36,11	36,36
b. Magnesia	0,70	0,73	0,75
c. Phosphorsäure	28,09	28,15	27,84

Das Ergebniss dieses Versuches mit jungen im Wachsthum begriffenen Thieren ist, wie besonders aus den hauptsächlich maassgebenden Zahlen für compacte Substanz deutlich hervorgeht, dasselbe wie bei den ausgewachsenen Thieren: Die Zusammensetzung der Knochen erleidet auch hier weder bei Kalk-, noch bei Phosphorsäurehunger eine irgendwie bemerkenswerthe Aenderung, sie ist überhaupt unabhängig vom Futter. In Folge der kalk-, resp. phosphorsäurearmen Nahrung war die Entwickelung der gesammten Knochenmasse zwar eine geringere, als bei normaler, reichlicher Fütterung, jedoch wurde durch dieselbe in keinem Falle eine chemische oder physikalische Veränderung der Knochen (Knochenkrankheit) verursacht. Letztere entstehen vielleicht erst nach abnorm auftretender Säurebildung im Organismus, die eine theilweise Auflösung der Mineralbestandtheile der Knochen zur Folge hat, und auch eine neue Ablagerung dieser Stoffe verhindert. So giebt z. B. Haubner (Amtsblatt für d. landwirthschaftl. Vereine d. Königr. Sachsen 1873, Nr. 9) in neuester Zeit an, dass bei der Fütterung von mineralstoffarmem Fleischmehle an Ferkel „eine geringe rhachitische Erkrankung und Säure in den ersten Wegen sich kund gegeben hatte".

Bekanntlich wurde von Marchand, Weber, Ragsky, Lehmann, Schmidt u. A. im Harn und in den Knochen rhachitischer und osteomalacischer Individuen Milchsäure nachgewiesen, die vielleicht eher als Ursache der Knochenkrankheit angesehen werden könnte, als Mangel von Mineralstoffen in der Nahrung. Auch ist es neuerdings Heitzmann (C.-Bl. 1873. 601) gelungen, durch Fütterung oder subcutane Injection von Milchsäure beim Fleischfresser Rhachitis und Osteomalacie künstlich hervorzurufen.*

Weitere Mittheilungen über Versuche in dieser Richtung, die Vf. gegenwärtig mit Kaninchen behufs Untersuchung der Qualität und Quantität der Knochen bei vollständig kalk- und phosphorsäurefreier Nahrung (mit Salzs. erschöpfend extrahirten Gerstenkörnern), ferner bei letzterer Nahrung unter Beigabe von phosphors. Calcium, Magnesium, Strontium etc. angestellt hat, sollen demnächst folgen. (Ztschr. f. Biol. 9. 541; vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Das Räuchern von Fleischwaaren und das Aufbewahren geräucherter Nahrungsmittel, von J. Nessler. Das *Räuchern*. Die Ausführung des Räucherns ist in der Praxis höchst einfach; die genügend gesalzenen Dinge werden in den Rauchfang oder mehr oder weniger in der Höhe im Kamin aufgehängt und bleiben dort hängen, bis sie genügend trocken und genügend

* Die Urtheile der Thierärzte über Erfolg nach Beigabe von phosphorsaurem Calcium bei Knochenkrankheit sind sehr verschieden; die besten Resultate wurden wohl meist nach Beigabe von kohlensaurem Calcium erzielt. Auch Haubner verabreichte in dem oben angeführten Falle nicht phosphorsaures, sondern kohlensaures Calcium.

geräuchert sind. Für Wohlgeschmack und für die Haltbarkeit der Fleischwaaren ist es indess gut, sich über einige Punkte Klarheit zu verschaffen, um so mehr, als man doch sehr häufig geräucherte Fleischwaaren antrifft, die viel besser sein könnten und von welchen viel weniger aussen als unbrauchbar abgeschnitten zu werden brauchte, wenn sie sorgfältiger geräuchert worden wären. Das Wesentlichste für die Haltbarkeit des Fleisches ist nicht etwa die grosse Menge Rauch, die hierzu verwendet wird, sondern das gleichmässige und richtige Austrocknen des Fleisches. Die Richtigkeit dieser Annahme geht schon daraus hervor, dass man im Süden von Nordamerika und in Südamerika Fleisch ohne Rauch nur dadurch aufbewahrt, dass man es in dünne Riemen schneidet und es austrocknet. Auch bei uns wird an manchen Orten das gesalzene Fleisch nicht geräuchert, sondern an einen zugigen Ort gehängt und von Zeit zu Zeit mit Holzessig angestrichen. Der Holzessig hat hier dieselbe Wirkung wie der Rauch, d. h. er schützt das Fleisch in erster Linie so lange vor schädlichen Insekten und schädlichen Pilzen (Schimmel) und vor Fäulniss, bis dasselbe soweit ausgetrocknet ist, dass es nicht mehr verdirbt.

Schädliche Wirkung auf das Räuchern hat

1. Zu hoher Wärmegrad des Rauches,
2. Wasserdämpfe und Wasser, das sich auf den Fleichwaaren ablagert.

Durch sehr warmen trockenen Rauch trocknet die Oberfläche des Fleisches zu rasch aus, es entsteht eine Kruste und in dieser entstehen Risse; durch die Wärme kann ferner ein Theil des Fettes schmelzen. Diese beiden Umstände sind für Haltbarkeit, Aussehen und Wohlgeschmack des Fleisches nur nachtheilig. Wasserdämpfe und das Wasser, das sich an den Fleischwaaren ablagert, sind ohne Zweifel noch öfter schädlich, als der hohe Wärmegrad. Hängt Fleisch in dem Rauchfange einer Küche oder gar einer Waschküche, so gelangt viel Wasserdampf an dasselbe, der offenbar ein gleichmässiges Austrocknen des Fleisches hindert. Während der Nacht oder zu anderer Zeit, zu welcher man nicht heizt, wird das Fleisch stark abgekühlt. Wird wieder Feuer gemacht, so entsteht schon durch das Verbrennen von Holz, weit mehr noch durch das Kochen von Wasser oder wässerigen Flüssigkeiten eine grosse Menge Wasserdampf, der sich an den kalten Fleischwaaren verdichtet wie der Wasserdampf des Zimmers sich im Winter an den kalten Fenstern ablagert (Schwitzen der Fenster); die Fleischwaaren werden schmierig und es vergeht geraume Zeit, bis sie wieder soweit ausgetrocknet sind, als sie vorher waren. Sind die Fleischwaaren durch den Rauch gebräunt und sie werden durch das Ablagern von Wasser an ihrer Oberfläche wieder nass, so löst sich ein Theil der Rauchstoffe auf und dringt weiter in das Innere des Fleisches. Hierdurch kommt es oft, dass geräuchertes Fleisch mehrere Linien weit von aussen nach innen braun gefärbt ist und einen schlechten Geschmack hat; während bei richtigem Räuchern nur eine sehr dünne Schichte des Fleisches oder Speckes braun sein und stärker nach Rauch schmecken soll.

Die Rauchstoffe können auch dann in zu grosser Menge weit in das Fleisch eindringen und dieses braun färben, wenn der Rauch zu warm war, hierdurch schmilzt von dem Fette, löst Rauchstoffe auf und dringt mit diesen in das Innere des Fleisches oder besonders des Speckes. Man sieht oft Speck, der bis auf mehrere Centimeter nach innen braun ist, nur weil er während des Räucherns oder des Aufbewahrens zu warm oder zeitweise feucht wurde (schwitzte).

Welches ist nun das beste Verfahren, Fleischwaaren zu räuchern? Eine gute Rauchkammer hat sowohl für das Räuchern von Fleisch, als für das Aufbewahren geräucherter Fleischwaaren so grossen Werth, dass sie in keiner Haushaltung, wo man Fleisch räuchert, fehlen sollte. Vf. beschreibt deshalb eine Vorrichtung, wie sie sich in einer kleinen Haushaltung, wo man zuweilen ein Schwein schlachtet, sehr gut bewährt hat. An ein Kamin wurde im dritten Stock des Hauses ein Raum von 70 Cmtr. Tiefe, 50 Cmtr. Breite und 2 Mtr. Höhe angebaut und mit einer eisernen Thüre versehen. Dieser Raum ist mit dem Kamin durch zwei Oeffnungen in Verbindung, wovon die eine in den unteren, die andere in den oberen Theil des Raumes mündet; am unteren Theile der oberen Oeffnung ist ein Blechschieber angebracht, welcher in das Kamin hineingeschoben werden kann. Wird dieser Schieber hineingeschoben, so geht der Rauch durch die untere Oeffnung in die Rauchkammer und verlässt diese wieder durch die obere Oeffnung. Selbstverständlich kann man diesen Schieber auch in anderer Weise, oft bequemer ausserhalb der Rauchkammer anbringen, er muss nur unter der oberen und über der unteren Oeffnung liegen, so dass, wenn er geschlossen wird, der Zug des Kamines durch die Rauchkammer geht. In Beziehung auf die Grösse dieser Oeffnungen ist zu bemerken, dass dieselben so breit als die Weite des Kamines und etwas höher als breit zu machen sind. Werden sie zu klein gemacht, so wird durch das Einschieben des Schiebers der Zug zu sehr vermindert, was in geringem Maasse übrigens durch solche Rauchkammern immer geschieht.

Zum Aufhängen des Fleisches hat man auf beiden Seiten je genau gegenüber und der Höhe nach alle 50 Cmtr. auseinander eine Reihe von Backsteinen einige Cmtr. nach innen vorspringen lassen; die Fleischwaaren werden an Eisenstäbe gehängt, die auf diese vorspringenden Steine von einer Seite der Kammer zur anderen gelegt werden. Da in dem gedachten Hause früher nur Steinkohlen gebrannt wurden, so hat man ein sehr kleines Oefchen neben die Rauchkammer gestellt u. dasselbe mittels eines Rohres mit dieser verbunden. War Fleisch zum Räuchern in der Rauchkammer, so wurde Morgens in diesem Oefchen mit einigen Händen voll Säge- oder anderen Spänen Rauch erzeugt, der in die Rauchkammer ging. Des Tages wurde bei der Steinkohlenfeuerung, weil je beim Auflegen von Kohlen zu viel Rauch kam, der Zug des Kamines nicht durch die Rauchkamm r geleitet. Abends schob man den Schieber ein, so dass der Zug des Kamines die ganze

Nacht durch die Rauchkammer ging. Seitdem die Steinkohlenfeuerung durch Coakesfeuerung ersetzt ist, lässt man Tag und Nacht den Zug des Kamines durch die Rauchkammer gehen und leitet nur von Zeit zu Zeit etwas Holzrauch aus dem daneben stehenden Oefchen in die Rauchkammer. Das Räuchern und das Trocknen der Fleischwaaren ging in diesem Rauchkämmerchen immer ganz vorzüglich von Statten. Es versteht sich ganz von selbst, dass man je nach Bedürfniss die Rauchkammer grösser machen kann; obige Grösse genügt für die Fleischwaaren von einem Schweine sehr gut.

Wenn das Fleisch aus dem Salze kommt, wird es zuweilen, bevor man es in Rauch hängt, in Sägespänen oder Kleie umgewendet oder damit bestreut, damit hiervon überall am Fleische hängen bleibt. Dieses Verfahren ist ohne Zweifel sehr zweckmässig: es entsteht jetzt eine weniger starke Rauchkruste am Fleische selbst, und wenn Wasserdämpfe sich verdichten (das Fleisch schwitzt), so bleibt diese Feuchtigkeit vorzugsweise in der Kleie oder dem Sägemehle; die oben erwähnten braunen Rauchstoffe werden also nicht oder weniger mit solchem Wasser in das Fleisch eindringen. Vor Verwendung des Fleisches können Sägemehl oder Kleie sehr leicht entfernt werden.

Das Aufbewahren der geräucherten Fleischwaaren. Man vernimmt oft die Klage, der Keller sei zu feucht, der Speicher zu warm, im Kamine trocknen die Fleischwaaren zu stark aus und sonstige Räume habe man im Hause nicht, wo die Fleischwaaren füglich aufbewahrt werden können, ohne dass sie schimmeln. Was ist nun gefährlicher, Wärme oder Feuchtigkeit und dumpfe Luft? Dass bei höherem Wärmegrade Gährung, Verwesung u. Fäulniss rascher vor sich gehen als bei niederem Wärmegrade, ist allbekannt und wird wohl von Niemandem bezweifelt werden, doch ist Vf. überzeugt, dass die Wärme an und für sich bei geräucherten Fleischwaaren nicht so gefährlich ist, wenn nur Feuchtigkeit abgehalten und genügende Bewegung der Luft vorhanden ist. Er hat sich gewundert, dass man auf griechischen Schiffen bei 29° R. im Schatten am Tage und nicht unter 22° R. in der Nacht Würste von rohem Fleische (sog. Göttinger Würste) und Schinken so gut erhalten konnte, nicht etwa auf Eis, sondern nur an einem zugigen Orte aufgehängt. In Griechenland sah er einen sogen. Fliegenschrank zur Aufbewahrung des Fleisches im Schatten der Bäume an einem luftigen Platze angebracht. Im Keller (Felsenkeller) war ein Wärmegrad von 17° R. und doch hat man es vorgezogen, auch nicht geräucherte Fleischwaaren bei obigem Wärmegrade im Freien aufzubewahren, weil hier starke Bewegung der Luft vorhanden war, während im Keller auch bei dem erheblich niederen Wärmegrade Feuchtigkeit und dumpfe Luft ohne Zweifel noch viel schädlicher gewesen wären als jener höhere Wärmegrad. Ist ein Keller nicht sehr trocken, so schimmeln die geräucherten Fleischwaaren sehr leicht, man mag sie aufbewahren wie man will, auch wenn sie in Asche, in Kohlen oder Sägemehl gesteckt werden, wie dies schon empfohlen wurde. Der geeignetste Ort, geräucherte Fleischwaaren aufzubewahren, dürfte in weitaus den meisten Fällen eine gute Rauchkammer sein; in dieser bleibt das Fleisch trocken, ohne dass es so stark austrocknet, als wenn man dasselbe in dem Kamine hängen lässt. Je nach den Heizungen, die an dem Kamine liegen und je nachdem die Rauchkammer in geringerer oder grösserer Entfernung von den Heizungen sich befindet, wird man beim Aufbewahren des Fleisches den Schieber mehr oder weniger stark herausziehen, also den Zug des Kamines schwächer oder stärker durch die Rauchkammer leiten.

Ausser den feuchten und dumpfen Orten sind besonders jene Räume für die Aufbewahrung von geräucherten Fleischwaaren ungeeignet, wo grosse Temperaturschwankungen vorkommen. Wird z. B. der Raum, in welchem Nahrungsmittel aufbewahrt werden, im Winter sehr kalt und er wird dann zuweilen etwa durch Oeffnen eines geheizten Raumes erwärmt, so beschlagen die Nahrungsmittel mit Wasser, was sehr leicht zum Verderben derselben beitragen kann. Ein bleibend warmer Raum ist deshalb für die Aufbewahrung der geräucherten Fleischwaaren geeigneter als ein solcher, wo grosse und häufige Schwankungen des Wärmegrades vorkommen. (Pol. Notizbl. **28.** 337.)

Der westphälische Steinkohlenbergbau im Jahre 1872. Für das Jahr 1872 ergab die Production des Dortmunder Oberbergamtsbezirkes 288,619,000 Ctr. Steinkohlen, also gegen 254 Millionen des Jahres 1871 eine Steigerung um 15 p. c.; der Taxwerth dafür wurde zu 41 Mill. Thaler gegen 30 Mill. des Vorjahres angenommen, ergiebt also eine Erhöhung von 35 p. c. Der wirklich erzielte Werth für Steinkohlen pro 1872 dürfte 50 Mill. Thaler betragen. Die Zahl der Bergarbeiter hatte sich von ca. 63000 von 1871 auf 68000 erhöht oder um 8 p. c. Dagegen war die Leistung des Mannes noch nicht wieder auf der Höhe von 1870. Im Jahre 1870 betrug dieselbe 4500 Ctr., sank in Folge des Krieges im Jahre 1871 auf ca. 3900 Ctr. und erreichte 1871 4150 Ctr. (Berggeist 1873; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33.** 38.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 9. **Chemisches** 4. März 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes in gasförmigem Zustande aus ihren Elementen, von BERTHELOT. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Fr. Stolba, Eine *optische Beobachtung an Kupfervitriolkrystallen.* Nimmt man einen grossen Kupfervitriolkrystall mit spiegelnden Flächen und ein polirtes Platin- oder Stahlblech oder Stanniol und hält, am besten bei directem Sonnenlichte, die beiden Objecte nahe an einander, der Art, dass die vom Kupfervitriole reflectirten Strahlen das Blech treffen, so erscheint die betreffende Stelle von der Farbe des Kupfers. Man kann dieselbe Beobachtung auch an einer Lösung von Kupfervitriol anstellen, und zwar am leichtesten an grösseren Quantitäten von Kupfervitriollösung in einer flachen Porcellanschale. Dass diese Wahrnehmung keine subjective ist, lehrt schon der Umstand, dass nur jene Stellen der betreffenden Metallobjecte kupferroth erscheinen, welche von den reflectirten Strahlen getroffen werden, auch kann man den Versuch der Art anstellen, dass jeder Zweifel in dieser Beziehung gehoben wird. Diese neue Beobachtung verdient von Seite der Physiker auch auf die gefärbten Verbindungen anderer Schwermetalle ausgedehnt und studirt zu werden. (Sitzungsber. d. k. böhm. G. d. W.; vom Vf. mitgetheilt.)

A. E. Foote, *Modification der Jagn'schen Filterpumpe.* Die allgemeinere Einführung der Sprengel'schen Vacuumpumpe in ihrer Modification durch BUNSEN ist durch die Schwierigkeit, sich das erforderliche Wassergefälle zu verschaffen, einigermaassen erschwert. Die pulsirende Pumpe von JAGN (C.-Bl. 1872. 401; 1873. 193) hat zwar diese Schwierigkeit vermindert, indem sie die Erzeugung eines ziemlich guten Vacuums mit einem Falle von 4 bis 5 Fuss ermöglicht. Aber auch die Jagn'sche Vorrichtung ist mit allerlei Missständen behaftet, von denen der störendste in dem Kautschukventile liegt, welches sehr bald unwirksam wird. Die von dem Vf. eingeführte Construction ist frei von bezeichneten Mängeln u. liefert sehr gute Resultate. Der Apparat besteht aus einem senkrecht angebrachten, etwa 4 Fuss langen Fallrohre (A) für das strömende Wasser. An seinem obersten Ende ist dieses Rohr schräg (unter einem Winkel von 40°) abgeschliffen und das Kautschukrohr für das eintretende Wasser darüber geschoben. Dieses beschreibt von dem obersten Ende des Rohres A ausgehend einen Bogen (nach der Seite, nach welcher die schiefe Fläche des Schliffes weist) und wendet sich dann senkrecht nach unten. Das einströmende Wasser steigt also im Kautschukrohre aufwärts, durchläuft den Bogen und stürzt dann in das Fallrohr A. Das Pulsiren der Pumpe erfolgt unter periodischem Verschlusse der schiefen abgeschliffenen Fläche und zur Regulirung dieser Bewegungen dient ein beweglicher Halter für das Kautschukrohr an der Stelle der erwähnten Biegung. Nahe am oberen Ende von A ist durch einen T-förmigen Muff ein kurzes Seitenrohr (B) eingesetzt, welches dann durch einen Kautschukschlauch mit dem zu evacuirenden Apparate verbunden ist. In B ist das Ventil angebracht. Dieses besteht aus einem dicht in das Rohr B passenden und daselbst hermetisch eingekitteten Metallstöpsel, welcher an der dem Fallrohre zugekehrten Seite schräg abgeschliffen ist. Die hierdurch entstehende schiefe Ebene ist durchbohrt. Die Durchbohrung wird durch eine dicht aufklappende dünne Kautschukplatte verschlossen, welcher Verschluss sich während des Wasserflusses öffnet. (Pol. J. 211. 85.)

3. Anorganische Chemie.

Fr. Stolba, Ueber das *Verhalten der Ceritsalze zu Kieselflusssäure.* Versetzt man die Auflösung eines Cer-, Lanthan- oder Didymsalzes, welches nicht allzu viel freie Säure enthält, mit Kieselflusssäure, so entsteht bei einigen Salzen, z. B. den essigsauren, je nach der Concentration der Lösung, eine scheinbar amorphe Fällung oder Trübung von Kieselfluormetall, bei anderen Salzen ist keine Veränderung zu bemerken. Fügt man jedoch nunmehr eine Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyde hinzu, so entsteht auch in diesem Falle selbst bei grosser Verdünnung eine Fällung oder Trübung und setzt sich der Niederschlag in kurzer Zeit ab. Das so erhaltene Kieselfluormetall ist in Wasser, Essig- und Kieselflussäure sehr schwer löslich, dagegen wird es von den meisten Mineralsäuren leicht gelöst und erklärt sich aus diesem Umstande seine Bildung leicht. Man kann übrigens auch durch Zusatz von Kieselflussäure und Alkohol zu den Lösungen der Ceritsalze das Kieselfluormetall abscheiden, da es in Alkohol unlöslich ist. In wie fern dieses Verhalten der Ceritsalze als Reagens verwerthet werden kann und zur Unterscheidung von anderen Körpern dienlich wäre, wird das eingehende Studium der Kieselfluorverbindungen der Ceritmetalle zeigen, mit deren Darstellung Vf. beschäftigt ist. (Sitzungsber. d. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgeth.).

Fr. Stolba, *Schöne Zinnkrystalle* kann man auf nassem Wege sehr leicht und bequem in folgender Art erlangen. Man überzieht die Aussenseite einer Platinschale oder eines Platintiegels der Art mit geschmolzenem Wachse oder Paraffin, dass ein kleiner Theil des Bodens frei bleibt. Man stellt nun die Platinschale mit der metallischen Fläche auf ein Stück amalgamirten Zinkes, welches sich in einer grösseren Schale von Porcellan oder einem Becherglase befindet. Die Platinschale füllt man vorsichtig mit einer verdünnten u. nicht zu sauren Lösung von Zinnsalz an und die Porcellanschale mit Wasser, dem etwa $^1/_{20}$ Salzsäure zugesetzt worden war. Beide Flüssigkeiten müssen knapp über der Platinschale eine Fläche bilden, was durch vorsichtigen Zusatz von Wasser mittels einer Pipette leicht zu erreichen ist. Das in dieser Art zusammengestellte galvanische Element bewirkt den Absatz sehr schöner zusammenhängender Krystallaggregate, deren Länge stellenweise den Durchmesser der Platinschale erreicht, und ist der Versuch in 2—3 Tagen zu Ende. Die herausgehobenen Krystalle werden mit Wasser abgewaschen, rasch getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt, wo sie ihr schönes Ansehen bleibend behalten. Die am Platin sehr fest sitzenden kleinen Krystalle können durch Behandlung mit conc. Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden. Bei Anwendung reiner Materialien kann in dieser Art auch ein Zinn von ungewöhnlicher Reinheit erzielt werden. (Sitzungsber. d. k. böhm. Gesellsch. der Wissensch.; vom Vf. mitgetheilt).

Fr. Stolba, Die *Verbrennung des Eisens* kann mittels einer mit Sauerstoffgas angefachten Leuchtgasflamme in folgender Art mit ausserordentlichem Effecte angestellt werden. Man nimmt einen etwa 2 Linien starken Eisendrath, biegt denselben etwa 3 Zoll vom Ende unter einem rechten Winkel, befestigt ihn mittels eines passenden Metallhalters und lässt die Sauerstoffflamme in der Richtung des kurzen Armes einwirken. Das Eisen verbrennt mit einer solchen Intensität und einer so massenhaften Entwickelung von Funken, dass man sich in Acht nehmen muss, um von den klafterweit sprühenden Funken nicht verbrannt zu werden. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgeth.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Kühn, Ueber die *Entwickelungsformen des Getreidebrandes*, besonders über die Art des *Eindringens der Keimfäden in die Nährpflanze.* Nach den früheren Angaben von Hoffmann und dem Verfasser dringen die Brandkeime in die Achse der keimenden Getreidepflanze ein. Fischer v. Waldheim, dem eine treffliche Arbeit über die Entwickelungsgeschichte der Ustilagineen zu verdanken ist, konnte jene früheren Angaben nicht bestätigen. Zahlreiche von ihm ausgeführte Infectionsversuche blieben stets ohne Erfolg; er vermuthete, es möchte hier vielleicht eine Heteröcie im Spiele sein. Neuerdings wurde dagegen von Reinhold Wolff bestätigt, dass die Keimfäden der Brandpilze in die junge Getreidepflanze zu dringen vermögen. Derselbe entdeckte das Eindringen der Brandkeime in das Scheidenblatt und constatirte in seinen schönen Untersuchungen über Urocystis occulta die überraschende Thatsache, dass die Pilzfäden das Scheidenblatt quer zu durchwachsen und in das nächstanliegende grüne Blatt überzutreten vermögen. Durch dieses gelangen sie in die folgenden Blätter und endlich „auch in den durch Streckung der einzelnen Internodien in den Blattscheiden höher hinaufsteigenden Halm mit der Inflorescenz-Anlage". — Die Wolff'schen Untersuchungen erweitern in dankenswerthester Weise die Kenntniss der Ustilagineen-Entwickelung und insbesondere die Kenntniss von der Art des Eindringens dieser Parasiten in die Nährpflanze; aber man würde sehr irren, wenn man aus denselben folgern wollte, dass das Scheidenblatt der einzige Ort sei, an welchem eine

Infection stattfinden könne. Einer solchen Folgerung stehen die Untersuchungsergebnisse des Verfassers direct entgegen. Abgesehen von seinen früheren Wahrnehmungen hat derselbe auch später, mit besseren Instrumenten ausgerüstet, das Vorkommen von Mycelienfäden der Tilletia Caries in dem Wurzelknoten der jungen Weizenpflanze constatirt. Er schloss daraus auf ein Eindringen der Brandkeime in die Achse der keimenden Nährpflanze. Diese schon vor Jahren gemachte Beobachtung konnte der Verfasser neuerdings bestätigen durch Auffinden des Myceliums in den jungen Nährpflanzen von Tilletia laevis, Urocystis occulta, Ustilago Carbo, Ust. destruens und von Ust. Crameri, einer erst in neuerer Zeit von Körnicke auf Setaria italica entdeckten Brandart. Auch bei Tilletia Sorghi vulg. Tul. wurde das Mycelium in jungen Pflanzen der gem. Mohrhirse und der Zuckerhirse gefunden. Bei Gelegenheit der Untersuchung dieser Brandart ward zugleich constatirt, dass dieselbe nach Keimungs- und Sporenbildungsweise nicht zur Gattung Tilletia, sondern zur Gattung Ustilago gehört. Der Verfasser bezeichnete sie nach dem Begründer der neueren Mycologie als Ustilago Tulasnei. — Von all' den genannten Brandarten war das Mycelium nicht nur im eigentlichen Wurzelknoten und dem ersten Stengel- oder Scheidenblattknoten, sondern auch in dem zwischen beiden liegenden Stengelgliede aufgefunden. Dies letztere bleibt bei den meisten Grasarten sehr kurz und undeutlich entwickelt, bei manchen Arten jedoch, so bei den Paniceen, streckt es sich erheblich, und hier sind die Verhältnisse besonders klar zu übersehen. Der Verfasser legte ein Präparat von Ustilago destruens vor, welches bei ca. 300facher Vergrösserung zahlreiche Mycelienfäden erkennen liess und das der Achse einer jungen Hirsepflanze, 6 Mmtr. unterhalb des Scheidenblattknotens, entnommen war. Derselbe fand auch an den bezeichneten Theilen der jungen Nährpflanzen die Eindringungsstellen der Parasiten auf. Es gelang ihm ferner auch bei Ustilago Maydis das Eindringen der Keimfäden in das erste Internodium u. in den Wurzelknoten zu constatiren. Bei reicher Infection vermag dieser Parasit in solchem Maasse schon in der jungen Pflanze sich zu entwickeln, dass der Scheidenblattknoten bereits massenhaft sporenbildende Fäden zeigt. In solchem Falle kommt die Gemmula gar nicht zur Fortbildung, sondern es entsteht an Stelle derselben eine oft recht ansehnliche Brandbeule, die 3—5 Wochen nach der Einkeimung des Samens schon vollständiges Absterben der Maispflanze herbeizuführen vermag. Eine in so jugendlichem Alter der Vernichtung entgegengeführte brandige Maispflanze ward vorgelegt. Bemerkenswerth ist ferner der Befund, dass, wie der Vortragende zuerst bei Tilletia laevis beobachtete, Brandkeime selbst am oberen Theile der Wurzeln einzudringen vermögen. Es wird dadurch eine Vermuthung de Bary's (Morphol. u. Phys. der Pilze etc. 1865. S. 220) bestätigt. Endlich konnte auch noch festgestellt werden, dass die Basis des Scheidenblattes nicht völlig gegen das Eindringen der Brandkeime geschützt ist. Es wurden an dem untersten Theile des Scheidenblattes die Eindringungsstellen bei Urocystis occulta, Tilletia laevis, Ustilago Carbo, Ust. bromivora u. a. wahrgenommen. Für Tilletia laevis war selbst bei solchen Weizenpflanzen das Eindringen an der Basis des Scheidenblattes constatirt, die inficirt wurden, nachdem bereits das erste grüne Blatt in der Länge einiger Linien sichtbar geworden war. An welcher Stelle geschieht nun aber die Brandinfection am sichersten? Der Verfasser erzog zahlreiche brandige Pflanzen von Roggenkeimlingen, die mit Urocystis occulta am Scheidenblatte inficirt worden waren. Dagegen brachte eine grosse Zahl Gerstepflanzen durchaus gesunde Aehren, obgleich bei jeder einzelnen von ihnen massenhaftes Eindringen der Keimfäden von Ustilago Carbo durch Untersuchung eines kleinen, dem Scheidenblatte entnommenen Oberhautstückchens constatirt worden war. In Nährstofflösung erzogene Pflanzen von Bromus secalinus wurden nicht brandig, obgleich auch bei ihnen massenhafte Infection (durch Ustilago bromivora) festgestellt worden war. Mit demselben Brandpilze inficirte Pflanzen von Bromus mollis, bei denen sämmtlich das reichliche Eindringen der Keimfäden am Scheidenblatte erwiesen worden war, brachten nur zum kleineren Theile brandige Rispen. Nach diesen Erfahrungen wird der Schluss nicht unberechtigt erscheinen, dass bei allen nicht blattbewohnenden Ustilagineen die Infection durch das Scheidenblatt eine unsichere sei. Dagegen findet man bei dem Eindringen in die Achse der Keimpflanze nach verhältnissmässig kurzer Zeit das Mycelium des Parasiten namentlich in der Nähe der Gefässbündel verbreitet und zwar so weit verbreitet, als dieselben bereits gebildet sind — bis in die Nähe der Knospenanlage des Hauptstengels und der Nebentriebe. Mit der Entwickelung der Knospen vermag das Mycelium somit leicht in alle Stengeltheile zu gelangen. Die Infection ist auf diesem Wege eine ungleich gesichertere; ohne Zweifel führt das Eindringen der Brandfäden in die Achse der keimenden Nährpflanzen am häufigsten zum wirklichen Erkranken der letzteren, es ist dies wahrscheinlich für die meisten Ustilagineen der gewöhnliche regelmässige Weg erfolgreicher Infection. In welchem Maasse dieselbe unter günstigen Umständen zur Neubildung des Brandes führen kann, zeigte eine im Herbste 1873 gemachte Beobachtung. Von mit Ustilago destruens inficirter Rispenhirse wurden auf 100 Pflanzen durchschnittlich 98 brandige gezählt; es waren also nur 2 p. c. der Pflanzen gesund gebliebeu und zur Samenbildung gelangt. (Sitzungsber. der naturf. Ges. zu Halle a./S.; vom Vf. mitgetheilt.)

S. P. Sharples, Ueber *Conservirung von Nahrungsmitteln.* Eines der schönsten Merkmale des Fortschrittes der Civilisation ist die erhöhte Aufmerksamkeit auf Beschaffung besserer Nahrungsmittel für das Volk, und zwar zu solchen Preisen und in solchen Mengen, dass der Verbrauch frischer Früchte und sonstiger Pflanzentheile ausser ihrer Productionszeit nicht mehr länger auf die Tafeln der Reichen beschränkt bleibt. Eine der frühesten Bestrebungen des Menschen, nachdem er den ursprünglichen Zustand der Wildheit überwunden hatte, war, sich mit Speise für den folgenden Tag zu versehen; so lange er aber nur von dem täglichen Ertrage der Jagd zum Zwecke seiner Subsistenz abhängig blieb, schritt sein Bemühen nur wenig vorwärts, nnd überdies führten die Völker, welche aus der Hand in den Mund lebten, nur eine prekäre Existenz — heute schmausend und morgen darbend.

Eines der ältesten Mittel zur Conservirung von Nahrungsmitteln besteht einfach im Trocknen, entweder an freier Luft oder in dem Rauche eines Feuers. Das letztere Verfahren bietet uns ein merkwürdiges Beispiel dar, dass die Wissenschaft oft von Solchen überholt wird, welchen deren Principien ganz unbekannt geblieben sind. Wie wir nämlich erst jetzt wissen, ist das Kreosot des Rauches die präservative Substanz. Die ihm so ähnliche Carbolsäure kennt man gegenwärtig als eines der besten Conservirungsmittel, obgleich das Kreosot ihr darin nicht nachsteht. Die Einwürfe gegen das Trocknen des Fleisches sind, dass dasselbe dadurch mehr oder weniger unschmackhaft wird und, ungeachtet gewisser vorheriger Behandlung, während der Operation leicht der Fäulniss anheimfällt. Die allgemeinste Behandlungsmethode ist bekanntlich entweder das Eintauchen in eine concentrirte Kochsalzlösung oder das Einreiben mit Kochsalz und Salpeter, auch wohl mit Zucker oder Melasse, auf welch' letztere Weise die bekannten Schinken des Westens behandelt werden. Gegen den Gebrauch des Salzes und anderer chemischen Verbindungen ist einzuwenden, dass dadurch der ursprüngliche Geschmack des Fleisches leidet, und der längere Zeit fortgesetzte Genuss eines so präparirten zu Krankheiten disponirt. Die (schützende) Einwirkung des Salzes ist noch nicht völlig aufgeklärt; Einige nehmen an, der Erfolg beruhe beim Salze und Zucker auf der wasserentziehenden Eigenschaft derselben; Andere behaupten, das Salz verhindere durch Coagulirung des Eiweiss das Faulen; wieder Andere und nicht die wenigst Intelligenten sagen, Salz, Carbolsäure, Kreosot und dergleichen verhindern, indem sie auf Infusorien giftig wirken, den Beginn des Verderbens.

Bald nach der Entdeckung des Sauerstoffes machte man die Beobachtung, dass, wenn derselbe im freien Zustande von thierischen und vegetabilischen Materien vollständig abgeschlossen wird, diese unbegrenzte Zeit hindurch unverändert bleiben. Die Thatsache ist, gleichwie viele andere, schon in früheren Jahrhunderten blindlings, wenn auch unvollkommen ausgenutzt worden; menschliche und thierische Leichen wickelte man nämlich in mit Pech und Harzen durchtränkte Gewänder, legte sie dann in bleierne Särge und verschloss sie hermetisch. Aber praktische Anwendung scheint davon nicht vor 1807 gemacht worden zu sein, in welchem Jahre in England ein Patent genommen wurde auf das Uebergiessen von Fleisch mit einer heissen Lösung von Leim oder Fleischextract, um von ersterem die Luft völlig abzuhalten. Später bediente man sich mit mehr oder weniger Erfolg noch verschiedener anderer schützender Substanzen. Dasjenige Patent, von welchem man annehmen kann, dass es den ersten Anstoss zu der modernen Industrie des Einschliessens von Fleisch und Vegetabilien in luftdichte Gefässe gegeben hat, wurde in England im August 1810 dem Peter Duran ertheilt. Die hauptsächlichsten Punkte dieses Patentes sind: 1. Schützen animalischer Nahrung, vegetabilischer Nahrung und anderer nicht haltbarer Materien auf lange Zeit vor dem Verderben und Werthloswerden durch Ausschliessen derselben von aller Berührung mit der äusseren Luft. Die betreffenden Artikel werden in Flaschen oder andere Gefässe von Glas, Thon, Zinn, sonstigen Metallen etc. gethan, und diese mittels Kork, Kitt u. dergl. verschlossen. Man kann auch Gefässe anwenden mit eingeschliffenen Stöpseln, Schraubendekeln mit oder ohne einem Ring von Leder oder mit Verbänden von Zeug, Leder, oder sonstigem weichem Material zwischen den Verschlussrändern, oder mit Verbänden von Zeug, Leder, Pergament, Blase und Aehnlichem. 2. Vollständiges Untertauchen der so vorgerichteten und gut verschlossenen Gefässe in kaltes Wasser, allmäliges Erhitzen desselben zum Kochen und Unterhalten des Siedens eine Zeit lang. Vegetabilische Substanzen kommen in die Gefässe im rohen Zustande, thierische im theilweise oder halb gekochten, doch können auch diese roh angewandt werden. 3. Statt eines Wasserbades kann man sich zum Erhitzen der Gefässe auch eines Ofens oder eines Dampfbades bedienen; ferner können die Gefässe anfangs offen bleiben und brauchen erst nach erfolgter Erhitzung geschlossen zu werden.

Dieses Verfahren zur Conservirung von Früchten wird, mit einigen Modificationen, noch heut zu Tage befolgt. Zahlreiche Patente sind seitdem darauf genommen worden; eines z. B. schreibt statt des reinen Wassers ein Chlorcalciumbad vor, um eine höhere Temperatur zu erzielen. Ein anderes will, dass die Gefässe nach dem Verschlusse wieder mit einer ganz feinen Oeffnung versehen, und erst nach dem Hinaustreiben des letzten Restes der Luft, endgültig geschlossen werden sollen. Auch in der Form der Gefässe wurden allerlei Abänderungen empfohlen; aber, wie gesagt, in der Hauptsache blieb Alles unverändert.

Grosses Interesse erregte jüngst eine Entscheidung des Richters Clifford am Vereinigten-Staaten-Hofe in Angelegenheiten des von Isaac Winslow auf die Conservirung frischen Getreides genommenen Patentes. Darin heisst es: Das Getreide oder irgend ein anderes Vegetabil wird möglichst frisch eingesammelt, alles Fremdartige oder Unreife daraus entfernt, dann auf Kühlapparate gebracht, welche mit eiskaltem Wasser umgeben sind, und so lange dort gelassen, bis es weiter in Arbeit genommen werden kann, was wie folgt geschieht. Man füllt damit so rasch als möglich Blechkisten, verschliesst dieselben hermetisch durch Auflöthen des Deckels, stellt sie in's Wasserbad, erhitzt ½ bis 4 Stunden lang, je nach der Natur der Substanz — verhältnissmässig trockene, wie Erbsen, Bohnen oder Getreide bedürfen längerer Erhitzung als sonstige, wie Liebesäpfel (tomatoes), denn diese gehören zu den am leichtesten zu conservirenden. In einigen Fällen lässt man in dem Deckel des Gefässes eine kleine Offnung und schliesst dieselbe erst, nachdem der Wasserdampf daraus entwichen ist; dabei tritt noch die Modification ein, dass die kleine Oeffnung entweder schon gemacht ist, wenn das Gefäss in das Wasserbad gelangt, also vor dem Erhitzen, oder dass dieselbe erst gemacht wird, wenn das Erhitzen eine Zeitlang gedauert hat, oder dass dieselbe so lange offen bleibt, als das Erhitzen dauert. Der Vorzug der Anbringung der kleinen Oeffnung erst nach dem Einsetzen in's Wasserbad und des Offenhaltens derselben bis zu dem Zeitpunkte, wo der Dampf daraus entweicht, ist ein mehrfacher. Vor Allem wird die Luft dadurch entfernt, ehe sie Zeit hat, auf die Substaanz einzuwirken. Schliesst man aber völlig und öffnet erst nach dem Heisswerden, so läuft man Gefahr, dass die eingeschlossene Luft die Kiste sprengt, ferner dass diese Luft auf das Aroma der Substanz nachtheilig wirkt und deren Geschmack beeinträchtigt. Der grössere Vortheil des Lüftens ist aber, dass eine gelüftete und dann heiss verschlossene Kiste beim Erkalten sich zusammenzieht und deren Deckel einsinkt; so lange nun in der Kiste Alles in Ordnung ist, bleibt der Deckel concav, tritt aber in ihrem Inneren zufällig eine Art Gährung ein, so wölbt sich der Deckel wieder nach aussen und wird, was man im Handel mit dem Namen „geschwollene Deckel" beseichnet.

Fleisch ist wegen seiner grösseren Neigung zum Verderben schwieriger zu conserviren, und deshalb greift man bei ihm meistens zu gewissen chemischen Agentien, namentlich zu den schwefelsauren Salzen der reinen und erdigen Alkalien. Man setzt dieselben in sehr kleinen Mengen dem Inhalte der Blechkiste kurz vor dem Verschliessen zu, und bewirkt dadurch einestheils die Absorption des darin noch vorhandenen wenigen Sauerstoffes, und anderentheils die Tödtung etwaiger Infusorien. Manche Personen behaupten, derartig conservirte Speisen seien ungesund, und es hat viele Schwierigkeiten gemacht, das aus Australien und Südamerika eingeführte Fleisch bei der arbeitenden Classe in England einzuführen, denn man wandte dagegen ein, man könne die Waare vor dem Kaufe nicht einsehen und prüfen. Dieses Vorurtheil ist indessen glücklicherweise bald verschwunden. Ferner hat sich nach einer vom Gesundheitsrathe des Staates Massachusetts angeordneten Untersuchung ergeben, dass von einer angeblichen Verunreinigung solchen Fleisches mit Blei, Zinn oder Kupfer aus den Metallkisten keine Rede sein kann. Auf wie lange Zeit die so verschlossenen Nahrungsmittel sich halten, weiss man noch nicht, aber es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, dass dies bis zu dem Momente der Fall sein wird, wo die Kiste eine äussere Verletzung erleidet. Dr. Letheby zeigte bei einem öffentlichen Vortrage Kisten mit Hammelfleisch vor, welche 44 Jahre früher verschlossen waren und mehrere Jahre hindurch Sommer und Winter in einem arktischen Klima gestanden hatten. Der Inhalt derselben liess nichts zu wünschen übrig. Das Geschäft der Zurichtung solcher verlötheter Kisten erhielt seine erste Anregung durch das Bedürfniss, Polar- und andere Reisende mit geniessbaren Speisen auf die Dauer zu versehen, und hat allmälig eine bedeutende Ausdehnung gewonnen. Wer dasselbe betreiben will, muss über ein grosses Capital verfügen können, und der daraus hervorgehende Gewinn ist, entgegen der allgemeinen Annahme, kein sehr erheblicher. Im letztverflossenen Jahre wurden circa 12 Millionen Kisten mit Pfirsichen, 18 Millionen mit Tomatoes und 6—8 Millionen mit Getreide angefüllt. Die Hauptplätze für Pfirsiche sind in Maryland und Delaware, und mehr als die Hälfte aller Pfirsichkisten geht allein von Baltimore aus. Längs der Küste von Chesapeake werden auch viele Austern in hermetisch verschlossenen Kisten versendet. Tomatoes kommen besonders von New-Jersey, zum Theil auch von Baltimore und New-York. Das beste Getreide liefert der Staat Maine. (Americ. Journ. of Pharm. **45**. 494; Pol. J. **211**. 142.)

Ad. Ott, das *Fleischextract auf der Wiener Weltausstellung*. (Pol. J. **211**. 146.)

Ad. Ott, Die *condensirte Milch auf der Wiener Weltausstellung*. (Pol. J. **211**. 150.)

Ferd. Fischer, Ueber die *Verunreinigung der Flüsse durch Industrie- und städtische Abfallstoffe* und die Mittel dagegen. (Mitth. des Gew.-Ver. z. Hann. 1873. 257; Pol. C.-Bl. **28**. 49.)

Fordos, Einwirkung des *Wassers auf Blei;* vom Standpunkte der Gesundheitspflege und der Medicinalpolizei. Vf. hat durch Versuche festgestellt, dass, wenn man Schrotkörner in einer Flasche mit gewöhnlichem Wasser schüttelt, alsbald ein Niederschlag von kohlens. Blei auftritt, welcher sich so fest als dünne Schicht an der Glaswand ansetzt, dass

er durch blosses Ausspülen mit Wasser nicht wieder entfernt werden kann, sondern nur unter Zuhülfenahme einer Säure zu beseitigen ist. Wenn nun auch, insofern man bei der Anwendung von Schrot zur Reinigung von Flaschen diese zuletzt gut ausspült, das in dem Wasser suspendirte kohlens. Bleioxyd entfernt wird, so bleibt doch der Theil desselben, welcher sich an der Wand der Flasche abgesetzt hat, zurück und löst sich nachher in der in die Flasche gebrachten Flüssigkeit, wenn diese die dazu geeignete Beschaffenheit hat. Lässt man die Schrotkörner nur kurze Zeit mit dem Wasser in Berührung, so ist es allerdings unwahrscheinlich, dass sich kohlens. Blei an der Wand festsetzt, aber die Schrotkörner werden wohl mitunter auch längere Zeit in der Flasche gelassen und auch bei dem Nachspülen dürfte nicht immer mit der nöthigen Sorgfalt verfahren werden. Vf. brachte in 4 Medicinflaschen von je 250 C.-C. Inhalt, die unter Anwendung von Schrotkörnern gereinigt waren, weissen Wein, Rothwein, Chinawein und Essig, liess diese Flüssigkeiten zwei Tage lang stehen, filtrirte sie dann und untersuchte sie auf einen Bleigehalt. Es wurde gefunden, dass alle 4 Flüssigkeiten eine erhebliche Menge Bleisalz in Auflösung enthielten. (C. r. 77. 1099.)

Dumas bemerkt *über denselben Gegenstand* Folgendes. Um die Einwirkung des Wassers auf Blei anschaulich zu machen, pflegte er früher folgenden Vorlesungsversuch auszuführen: In fünf Fläschchen, welche Schrotkörner enthielten, goss er 1. destillirtes Wasser, 2. Regenwasser, 3. Seinewasser, 4. Wasser aus dem Ourcq-Canal, 5. Brunnenwasser. Er zeigte dann durch Anwendung von Schwefelwasserstoff, dass das Wasser des ersten Fläschchens fast unmittelbar darnach Spuren von aufgelöstem Bleioxyd enthielt, während dies bei den Fläschchen, welche mehr oder weniger mit Kalksalzen beladenes Wasser enthielten, nicht der Fall war. Das Wasser der ersten Regen, welche nach trockner Witterung fallen, ist mit kalkhaltigem Staub beladen, welchen das Wasser der späteren Regen, da es durch reine Luft hindurch gefallen ist, nicht mehr enthält. Beim Regenwasser kann daher, wenn man den beschriebenen Versuch anstellt, das Ergebniss verschieden ausfallen; aber das Regenwasser von Paris verhält sich, in Masse genommen, ziemlich ebenso wie das Seinewasser. Die Schnelligkeit, mit welcher das destillirte Wasser sich mit Blei beladet, ist überraschend. Die Wirkung, welche Spuren von Kalksalzen hervorbringen, um diese Reaction zu verhindern, ist nicht minder überraschend. Man kann nicht umhin, diese Wirkung mit der von Schlœsing beobachteten Thatsache zusammenzustellen, dass der Thon in reinem Wasser auf unbestimmte Zeit suspendirt bleibt, dass aber die geringste Spur von Kalksalzen ihn daraus niederschlägt. (C. r. 77. 1054.)

A. Bobierre hat ebenfalls Versuche über *Einwirkung des Wassers auf Blei* angestellt und gefunden, dass, mit Ausnahme des Regenwassers und des destillirten Wassers, die trinkbaren Wässer bleierne Röhrenleitungen im Allgemeinen nur dann merklich angreifen, wenn die Oberfläche derselben abwechselnd mit der Luft und mit dem Wasser in Berührung ist. Er hat aufgefunden, dass gewöhnliches Wasser, welches, durch bleierne Röhren geleitet, bleihaltig geworden ist, den grössten Theil der entstandenen Bleiverbindung nicht aufgelöst, sondern suspendirt enthält, und dass solches Wasser in gewissen Fällen mittels einer Filtration durch Kalksteiu von aller Giftigkeit befreit werden kann. (C. r. 77. 1272.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Fr. Stolba, Ueber *dolomitische Sandsteine aus der Silurformation*. Die analysirten Proben beziehen sich auf Kalkstein in der Nähe von Karlstein und sind in doppelter Hinsicht interessant, ein Mal wegen des grossen Gehaltes an Magnesia und zweitens, weil die Menge derselben desto bedeutender wird, je näher die betreffende Schichte dem unteren Diabas anliegt. So enthielten 2 Proben der dem Diabas zunächst anliegenden Schichte E_2 und 1 weitere Probe der Schichte F

		E_2	E_2	F
In Salzsäure löslich	Kohlensaure Magnesia	34,25	13,69	8,40
	Kohlensauren Kalk	54,25	81,30	89,43
	Kohlensaures Eisenoxydul	1,16		
	Eisenoxyd und Thonerde	1,50	0,58	0,58
In Salzsäure unlöslich	Kieselerde	7,73	3,46	
	Thonerde und Eisenoxyd	0,50	0,42	0,81
	Kalk	0,43	0,75	
	Magnesia	Spur	Spur	
		99,82	100,2	99,22

Organische Stoffe, Alkalien und Phosphorsäure waren nur in Spuren zugegen, ebenso Schwefelsäure. Die Farbe des magnesiareichsten Kalksteines ist die graue, er ist sehr dicht und feinkörnig und unterscheidet sich von dem zweiten der Schichte E_2 dadurch, dass jener minder feinkörnig ist und stellenweise deutliche Spaltungsflächen der ihn zusammen-

setzenden grösseren Krystalle zeigt. Der Kalkstein aus der Schichte F zeichnet sich durch seine lichte Farbe aus, die Textur ist jedoch dieselbe wie bei der zweiten Probe von E$_3$. (Sitzungsber. d. k. b. Ges. d. W.; vom Vf. mitgetheilt.)

Fr. Stolba, Ueber den *Aluminit von Kuchelbad.* Dieses für Kuchelbad neue u. interessante Vorkommen eines sehr schönen Aluminites bezieht sich auf die Klüfte jenes Kalksteines, der von dem Pächter Dvořák ausgebeutet wird. Indem Vf. bezüglich der geologischen Verhältnisse darauf hinweist, dass Krejci seiner Zeit darüber ausführlich Mittheilung machen wird, bemerkt er, dass der Aluminit in einem lockeren Conglomerate von verschiedenen Gesteinstrümmern, Limonit und Gyps eingebettet erscheint und daselbst in ziemlich reichlichen Mengen vorzukommen scheint. Der Aluminit von Kuchelbad kommt in rundlichen und nierenförmigen Stücken vor, von denen die grössten noch nicht Faustgrösse erreichen. Er ist von blendend weisser Farbe, an manchen Stellen von feinen Aederchen von Limonit durchsetzt und sehr weich, so dass er sich mit dem Nagel ritzen u. leicht schneiden lässt. Er ist nur schwer pulverisirbar, da die Theilchen beim Zerreiben gleichsam zusammenkleben. Unter dem Mikroskope zeigt er sich durchaus aus feinen Prismen bestehend, welche monoklinisch zu sein scheinen. Pulverisirt wird er von den Säuren vollständig gelöst, auch die Essigsäure nimmt ihn vollständig auf. Ebenso leicht nimmt ihn die Kalilauge beim Erwärmen auf und scheidet sich, falls selbe concentrirt war, beim Erkalten eine Krystallisation von schwefelsaurem Kali aus, welche sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löst, indem dasselbe in verdünnter Kalilauge löslich ist. Bei anhaltendem Glühen des pulverisirten Minerales in einem Platintiegel mittels einer guten Gaslampe verlor es ausser sämmtlichem Wasser nur einen Theil seiner Schwefelsäure, selbst als das Glühen 12 Stunden fortgesetzt wurde; nachdem das Gewicht bei vierstünd. Glühen constant geblieben, entsprach der Rückstand der Zusammensetzung $2Al_2O_3,8O_3$.

Der geglühte Rückstand war pulverförmig und blendend weiss. Die chemische Analyse führte auf die alte Formel $Al_2O_3,8O_3 + 9HO$ und ergab:

Thonerde	30,56
Schwefelsäure	23,59
Wasser	45,85
Eisenoxyd	Spur
Summa	100,00

und stimmt demnach diese Analyse zu den bekannten Analysen neuerer Proben anderer Vorkommnisse sehr gut. Vf. hebt ausdrücklich hervor, dass die analysirte Probe keine wägbaren Mengen von Kalk, Magnesia und Phosphorsäure enthielt. Was die Frage nach der Entstehung dieses Aluminites anbelangt, so giebt das gleichzeitige Vorkommen desselben mit Gyps und Limonit Winke zur wahrscheinlichen Beantwortung dieser Frage. Vf. glaubt, dass es der Pyrit war, der bei Gegenwart eines thonerdehaltigen Minerales verwitternd Anlass gab zur Bildung von schwefelsaurem Eisenoxyde und Oxydul und von schwefelsaurer Thonerde *, welche durch gelösten kohlensauren Kalk zersetzt wurden, wobei Gyps, Limonit und unlöslicher Aluminit entstand. Vf. stellt dermalen Versuche an zur künstlichen Darstellung von Aluminit auf einem ähnlichen Wege. Bezüglich der Methode der Analyse sei noch bemerkt, dass die Thonerde als Rückstand bestimmt wurde, welchen eine Probe des Minerales beim Weissglühen im Coaksfeuer liess. Die Schwefelsäure wurde direct bestimmt, das Wasser als Deficit berechnet. Bei anhaltendem Glühen über der Gaslampe blieb ein Rückstand von 42,36 p. c., woraus sich für diesen obige Zusammensetzung von $2Al_2O_3,8O_3$ berechnet, indem die Formel darin 27,27 p. c. Schwefelsäure verlangt u. 27,85 p. c. darin gefunden wurden. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W., vom Vf. mitgetheilt.)

Fr. Stolba, Beobachtung am *Kupfernikel* von Michelsberg bei Plan. Bekanntlich kommt in Michelsberg Kupfernickel und (sehr sparsam) Weissnickel vor. Während des Besuches des Bergwerkes, der vor einigen Jahren stattfand, fand Vf. daselbst einige Stücke, die wegen ihrer Structur Erwähnung verdienen, und dafür sprechen, dass sich der Kupfernickel aus einer Flüssigkeit abgesetzt hat. Es ergab sich nämlich an einigen Stücken eine der rundlichen Oberfläche vollkommen parallele Streifung, dadurch bewirkt, dass in der kupferrothen Grundmasse graue oder weissliche, ganz dünne Streifen oder richtiger Schichten von Weissnickel bis zu einer Tiefe von etwa 2 Linien erscheinen, wie man namentlich deutlich am frischen Bruche wahrnehmen kann.

Es sei hier noch bemerkt, dass dieser sehr schöne Kupfernickel von Michelsberg bei Plan namentlich zur Entfärbung von Glas dient, wo man 1 Grm. desselben auf etwa 1 Ctr. Glassatz verwendet. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgetheilt.)

---

* Die auf ähnliche Weise entstehenden Vitriollaugen enthalten stets namhafte Mengen von schwefelsaurer Thonerde, so dass der Vitriolstein schwefelsaure Thonerde als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Fr. Stolba, *Analyse des Moldauwassers.* Die vorliegenden Analysen betreffen einerseits solches Wasser, welches beim Eintritte der Moldau in die Stadt Prag und zwar bei der Smichover Ueberfuhr (S), andererseits solches, welches nach Zurücklegung eines grossen Weges durch die Stadt, zwischen der Militär- und Civil-Schwimmschule geschöpft wurde (C). Die Proben rühren vom 11. Juni dieses Jahres her, nachdem sich das durch Regengüsse getrübte Wasser ziemlich geklärt hatte und nur wenige Zoll über Normale stand, und wurde selbe binnen kurzem Zeitunterschiede der Mitte des Stromes und nahe der Oberfläche entnommen. Das klare Wasser enthielt in 1 Million Theilen (d. h. in einem Litre Milligramme) folgende Stoffe:

	S	C		S	C
Kali	8,02	6,09	Kieselsäure	9,40	9,00
Natron	2,79	4,06	Salpetersäure	0,54	0,54
Kalk	11,34	11,90	Phosphorsäure	Spur	Spur
Magnesia	4,90	4,54	Chlor	3,47	3,47
Eisenoxyd	2,40	2,40	Organische Stoffe	9,36	9,63
Thonerde	Spur	Spur	Rückstand bei 145° C.		
Kohlens. gebund.	11,15	12,72	trocknet	65,60	68,40
Schwefelsäure	5,22	5,22			

Stellt man nun die Analyse so zusammen, dass man die Bestandstheile auf bekannte Verbindungen umrechnet, wobei man allerdings von verschiedenem Standpunkte ausgehend auch zu verschiedenen Resultaten gelangen muss, so enthielte nach des Vfs. Auffassung das Moldauwasser in 1,000,000 Theilen:

	S	C		S	C
Schwefels. Kali	11,37	11,26	Kieselerde	9,40	9,00
Schwefels. Natron	—	0,9	Eisenoxyd	2,40	2,40
Chlorkalium	0,59	—	Salpeters. Kalk	0,82	0,82
Chlornatrium	5,26	5,71	Kalk gebunden an org.		
Kohlens. Kali	2,20		Stoffe u. Kieselerde	4,61	2,68
Kohlens. Kalk	11,50	15,97	Organische Stoffe	9,36	9,63
Kohlens. Magnesia	10,29	9,53	Summa	67,80	68,78
Kohlens. Natron	—	1,69	Direct gefunden	65,60	68,40

Fasst man die gewonnenen Zahlen ins Auge, so ergiebt sich zunächst, dass das Moldauwasser merkwürdig wenig Mineral- und organische Stoffe enthält, und demnach zu den weichsten und reinsten Wassern gehört.

Nach Mittheilung von G. Schmidt führt dieselbe bei mittlerem Wasserstande 1700 Cubikf. = 53,72 Cubikmtr. Wasser pro Secunde, d. i. 53720 Kilogr. u. giebt jeder Milliontheil 54 Grm. pro Secunde, und hiermit erlangen die selbst kleinen Beträge eine ganz andere Bedeutung, nachdem im Laufe von 24 Stunden (86,400 Secunden) 146,880,000 Cubikf. Wasser Prag passiren, und demnach auf 1 Einwohner, deren Zahl für Prag, Smichov und Karolinenthal mit 250,000 angenommen werde, rund 587 Cubikf. Wasser kommen. Nach dem Befunde dieser Analyse würde die Moldau binnen 24 Stunden von Prag hinwegführen an schwefels. Kali 52262,2 Kilogrm, Chlornatrium 26562,5 Kilogrm., Kieselerde 41772,6 Kilogrm., Eisenoxyd 11061,5 Kilogrm. etc. Vergleicht man nun die Zahlen der beiden Rubriken untereinander, so ergiebt sich im Ganzen, wenn man sich an die erste von Annahme freie Zusammenstellung hält, dass sich im Ganzen keine so grossen Differenzen ergeben, als man erwarten dürfte. Es lässt sich dies jedoch leicht erklären, wenn man berücksichtigt, dass 1. die Proben der Mitte des Flusses entnommen wurden, wo am wenigsten Gelegenheit geboten ist, Zuflüsse aufzunehmen, dass 2. das Wasserquantum, welches die Moldau mitführt, ein sehr bedeutendes ist und dass endlich 3. die Kanäle Prags, wie sich bei anderer Gelegenheit herausgestellt hat, sowohl der Anlage als dem Materiale nach sehr vieles von ihrem flüssigen Inhalte in den Boden einsickern lassen, was sich insbesondere bei allen in der Nähe derselben liegenden Brunnen bei der Analyse schlagend ergiebt. Vf. beabsichtigt seiner Zeit unter geänderten Verhälnissen Proben vom Moldauwasser zu nehmen und selbe zu analysiren, um dieser Art einen vollständigeren Beitrag zur Kenntniss des Moldauwassers liefern zu können. Zum Schlusse noch einige Bemerkungen über den hohen Gehalt des Wassers an Alkalien und bezüglich der Methode der Analyse. Der auffallend hohe Gehalt des Moldauwassers an Kalium- und Natrium-Verbindungen findet seine einfache Erklärung in dem Umstande, dass das Wasser massenhaft Geschiebe und Sand mitführt, welche reich sind an Kali und Natronkalk-Feldspath. Die Reibung und Bewegung dieser Gesteinstrümmer trägt bekanntlich ausserordentlich bei zur Zersetzung derselben, und scheint hiermit auch der hohe Gehalt an Kieselerde zusammenzuhängen. Weiter sei bemerkt, dass sich bei der Zusammenstellung der Basen und Säuren ergeben hat, dass ein

Theil der Basen an organische Stoffe und Kieselerde gebunden sein müsse, wie Vf. es bezüglich der organischen Stoffe auch schon bei anderer Gelegenheit gefunden hat. Hiernach hätte man es in den organischen Stoffen der Hauptmasse nach mit Humin- und Ulmin-Säuren zu thun, die jedenfalls einen Theil der Basen sättigen müssen. Bezüglich der Kieselerde wäre es auch möglich, dass dieselbe im frischen Wasser frei in Lösung neben dem entsprechenden kohlensauren Salze vorkäme, und erst beim Abdampfen unter Zersetzung eines entsprechenden Antheiles von Carbonaten ganz oder theilweise Silicate bildet. Was die Methode der Analyse anbelangt, so muss zunächst hervorgehoben werden, dass zu den betreffenden Bestimmungen stets grosse Quantitäten von Wasser verwendet wurden. Nur bei der Bestimmung der Alkalien und der organischen Stoffe wandte Vf. eine von der gewöhnlichen abweichende Methode an. Die organischen Stoffe wurden nach einer Methode bestimmt, die er seiner Zeit beschreiben wird; die Alkalien wurden zunächst als Kieselfluormetalle abgeschieden und dann getrennt. Zu dem Behufe wurde der Trocken-Rückstand eines bedeutenden Wasserquantums mit Kieselflusssäure und starkem Weingeist behandelt und die gebildeten Kieselfluoralkalien gesammelt und ausgesüsst. Am Filter in siedendem Wasser gelöst, diente ein gemessener Antheil des erkalteten Filtrates zur Titrirung mittels Natronlauge, der Rest wurde mit saurer Platinchloridlösung zur Trockne verdampft, das gebildete Kaliumplatinchlorid gesammelt und nach dem Aussüssen mit Alkohol in heissem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung verdunstet und das scharf getrocknete Kaliumplatinchlorid als solches gewogen. Die Zahlenresultate dienten zur Berechnung der beiden Alkalien. Es muss wiederholten Analysen vorbehalten werden zu constatiren, 1) welchen Schwankungen die Zusammensetzung des in Prag eintretenden Moldauwassers je nach Wasserstand, Temperatur, Regen etc. unterworfen ist, und 2) welche Veränderungen das Wasser an verschiedenen Stellen unter obenbezeichneten Verhältnissen in der Stadt erleidet. Es wäre noch hervorzuheben, dass die Prager Wasserwerke das Wasser der Mitte des Flusses entnehmen, und so jedenfalls das möglichst reinste Wasser den Einwohnern zuführen. (Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. W.; vom Vf. mitgetheilt.)

Ed. Windakiewicz. *Das Schwefelvorkommen in Dzwiniacz bei Bohorodczany.* Dzwiniacz ist ein Dorf in dem politischen Bezirke Bohorodczany und gehört zur Herrschaft Solotwina des böhmischen Wald-Industrievereines. Es liegt auf einer Hochebene 1260 Fuss über der Meeresfläche und ist ringsherum von Waldgebirgen eingefasst, woraus gegen Westen besonders der Berg Kliwa mit 2747 Fuss Höhe hervortritt. Man gelangt dahin von der Eisenbahnstation Stanislau über Lysiec, Bohorodczany nach $2^3/_4$ Meilen ausgezeichneter Kaiserstrasse bis zu der bei Lachowce nach Rosulna westlich abzweigenden Strasse, auf der man nach einer Meile Weges die Hochebene von Dzwiniacz erreicht und dann in der Wendung nach Süden nach circa $^1/_2$ Meile Entfernung in das Dorf Dzwiniacz, in dessen Gärten die Naphta-, Wachs- und Schwefelerzschächte angelegt sind, gelangt. Es ist also Dzwiniacz im Ganzen von der Eisenbahnstation Stanislau $4^1/_4$ Meilen entfernt.

Im Liegenden östlich von Solotwina sind in den Ufern des Bystricaflusses bituminöse, nach Stunde 20 Grade 5 streichende, in Südwesten fallende Menilitschiefer, weiter abwärts lagern sich darauf sandige und merglige etwas bituminöse Schiefer, gegen Westen treten in dem Bachgebiete der Lukawa bei Maydan bei einem nordöstlichen Verflächen sandige, merglige, nach Stunde 22 streichende Schichten auf, die stellenweise mit bituminösen Schiefern wechsellagern. Gegen Osten sind bei Zuraki im Flussgebiete der Bystrica merglige feine Sandsteine bei einem südwestlichen Verflächen und einem Streichen nach Stunde 20–21 entblösst. Der Berg Kliwa scheint durch einen Schichtensattel gebildet worden zu sein, Dzwiniacz aber in der nordöstlich correspondirenden Schichtenmulde zu liegen. Die theils durchgeteuften, theils durchgebohrten Schichten lagern ziemlich gleichförmig unter circa 30 Grad Verflächen und wurden im Schachte Nr. 27 in nachstehender Ordnung angefahren: 23 Fuss gelber Lehm, 19 Fuss Schotter, 80 Fuss Mergel, stellenweis Blende führend, 20 Fuss Mergel mit Schwefelkies, Zinkblende und Bleiglanzmugeln, dann stark schwefelhaltiges Wasser führend, 23 Fuss grauer Thon mit Schwefel, 69 Fuss blauer Thon mit Gyps, 24 Fuss weicher blauer Letten ohne Gyps, zusammen 258 Fuss.

Die Dzwiniaczer Mulde ist, wie man aus der angeführten Lagerung schliessen kann, miocänen Alters, es tritt auch hier wie in Boryslaw Bergwachs auf, und zwar hier in den Zerklüftungen eines feinkörnigen, glimmerreichen, vom Wasser durchdrungenen, leicht sich zerbröckelnden Sandsteines. Das reiche Schwefelvorkommen besteht in einem grauen, von Schwefel durch und durch imprägnirten festen Thone, der auch Drusen mit Schwefelkrystallen führt. Der durchschnittliche Halt des Lagers soll 17 p. c. Schwefel ausweisen. In der Verflächungsrichtung, d. i. senkrecht auf die Streichungsrichtung wurde das Vorkommen in zwei 20 Klafter auseinander liegenden Schächten constatirt, woraus sich der Verflächungswinkel mit 30 Graden und die Mächtigkeit in dem Schachte, wo das Lager durchbohrt ist, mit 4 Klaftern ergab. In der Streichungsrichtung wurde das nach Stunde 20–21 streichende Lager auf circa 150 Klafter Entfernung von oberwähnten zwei Schächten in einem auf Naphta betriebenen Schachte abermals angefahren. (Oesterr. Zeitschr. **22**. 39.)

7. Analytische Chemie.

M. Koppmayer, Ueber A. Brunner's *colorimetrische Probe auf Mangangehalt des Stahles, Eisens und der Erze.* Diese vor einiger Zeit (C.-Bl. 1878. 757) beschriebene Methode ist von dem Vf. einer Prüfung unterworfen worden. Erwägend, dass die Probe gewiss dann die relativ genauesten Resultate geben wird, wenn der Normalkörper mit dem zu untersuchenden Körper möglichst gleiche chemische Zusammensetzung hat, wurden beide Körper von absolut gleicher Zusammensetzung genommen und hierbei nachstehende Resultate erhalten: a. Schwechater graues Bessemerroheisen mit einem Mangangehalte von 4,85 p. c. Normal- und Probesubstanz waren aus den feinen Bohrspänen einer Flosse erhalten. 1. Versuch. Normal- und Probelösung waren gleich grün mit Bezug auf die Nüance der Farbe, jedoch ungleich mit Bezug auf die Intensität der Färbung. Nachdem durch entsprechende Wasserzugabe der gleiche Farbenton erhalten wurde, waren in der einen Proberöhre 5 C.-C., in der anderen 8 C.-C. Flüssigkeit. Es wäre also das Ergebniss der Probe, dass der Mangangehalt des Proberoheisens zu dem des Normalroheisens sich verhält wie 5 : 8, während thatsächlich in beiden der Mangangehalt gleich ist. 2. Versuch. Die Normalflüssigkeit ist dunkelgrün, während die Probeflüssigkeit graugrün erscheint. Ein Vergleichen der Farben ist nicht möglich. Es wurde nun nach der Gebrauchsanweisung „die grüne Lösung in eine rothe verwandelt", hierbei aber gleichfalls nichts erreicht, indem auch hier eine Verschiedenheit in der Farbennüance auftrat. — b. *Krainerisches Spiegeleisen* mit einem Mangangehalt von 8,2 p. c. 1. Versuch. Die Flüssigkeiten waren beide dunkelgrün, jedoch wegen verschiedener Nüancirung abermals nicht vergleichbar, ebenso wenig wie die rothen. 2. Versuch. Derselbe gab ein ganz ähnliches Resultat, sowie eine Reihe von weiteren. Entweder war die Farbennüance verschieden, oder wenn diese stimmte, war wieder die Intensität der Färbung verschieden, so zwar, dass der Mangangehalt in einer und derselben Substanz gleich um den vierten bis halben Theil auf oder ab variirte und ein halber C.-C. mehr oder weniger, besonders bei weniger intensiv gefärbten Flüssigkeiten, eine kaum merkbare Veränderung hervorbrachte, während doch der Erfinder dieser Probe Resultate bekam, die nur um Hundertelntheile eines Procentes mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen variirten. Da Vf. bei einer Reihe von Versuchen, bei denen Probe- und Normalsubstanz ganz dieselben waren, nur ganz einzelne Mal absolut gleichgefärbte Flüssigkeiten erhielt, so glaubte er es füglich unterlassen zu können, auch noch Versuche mit verschiedenen Probe- und Normalkörpern zu unternehmen. (Pol. J. 211. 133.)

C. Scheibler, Ueber eine neue, sehr vereinfachte Methode der *Bestimmung des theoretischen Rendements der Rohzucker.* Zur Ausführung dieser Methode bedarf es nur zweier Kochfläschchen. Das eine derselben fasst ungefähr 50 C.-C., hat einen flachen Boden und einen oben etwas erweiterten Hals. Der Stöpsel desselben ist doppelt durchbohrt und hat an der Seite einen Schlitz zum Eintritt der freien Luft. Durch die eine Durchbohrung geht ein gerades, enges Glasrohr, das an seinem unteren Ende um soviel erweitert ist, dass es eben noch durch den Hals des Kölbchens eingeführt werden kann. Diese Erweiterung wird mit einer Filzscheibe ausgefüllt, die etwas weiter ist, als die innere Weite der Röhre beträgt, damit sie fest darin sitzt. Man schiebt das Rohr soweit hinunter, dass die untere Fläche der Filzscheibe den Boden des Fläschchens leicht berührt. Die zweite Durchbohrung des Stöpsels trägt ein kurzes Glasrohr, welches durch einen Kautschukschlauch verlängert ist. Durch dieses führt man die gleich zu erwähnenden Waschflüssigkeiten ein. — Das zweite Glaskölbchen, etwa 100 C.-C. fassend, ist ebenfalls mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Beide Durchbohrungen tragen kurze Glasröhren, von denen die eine durch einen Kautschukschlauch mit dem geraden Filtrirrohre des ersten Kölbchens und die zweite mit einem kurzen durch einen Quetschhahn verschlossenen Kautschukrohrstück verbunden ist.

Während das erste Kölbchen sammt Zubehör die Function des eigentlichen Auswaschapparates hat, dient der zweite Kolben als Saugapparat. Die Bestimmung des Rendements erfolgt nämlich auf eine sehr einfache Weise durch successives Auswaschen des im ersten Kolben direct abgewogenen Rohzuckers mit den von Scheibler in einer früheren Abhandlung (C.-Bl. 1872. 750) angegebenen Waschflüssigkeiten, welche der Reihe nach direct aus den Standgefässen durch das erwähnte kurze Glasrohr in das erste Kölbchen eingeführt werden. Nachdem dieselben auf den Zucker eingewirkt haben, wird durch Saugen am zweiten Fläschchen und nachheriges Schliessen des Quetschhahnes in jenem eine Luftverdünnung hervorgebracht und dadurch das Uebersteigen der Waschflüssigkeit durch das Filzfilter nach dem Saugfläschchen bewirkt. Der ausgewaschene Zucker wird zuletzt unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln direct im ersten Fläschchen aufgelöst, verdünnt, geklärt etc. (Zeitschr. f. Zuckerind. 1878. 457.)

8. Technische Chemie.

C. Bischof, *Pyrometrische und analytische Untersuchung eines gelben u. rothen Ziegelmehles.* (Pol. J. **211**. 128.)

C. Bischof, Die *feuerfesten Thone wie Fabricate* oder dahin gehörige Materialien, namentlich die hervorragenden, auf der Wiener Weltausstellung. (Pol. J. **211**. 105.)

F. Büttgenbach, Ueber *die Construction der Wasserformen für Hohöfen.* (Pol. C.-Bl. **28**. 44.)

Ad. Exeli, *Muffelöfen* der k. k. Quecksilberhütte in Idria. (Pol. C.-Bl. **28**. 48.)

Hollefreund's *Maischverfahren* für Spiritusbrennereien. Die Kartoffeln oder anderen Materialien für die Spiritusfabrication werden in besonders construirten Maischapparaten (bisher sind deren sieben aufgestellt; sie werden gebaut von den vereinigten beiden Firmen Wegelin und Hübner und A. Wernicke in Halle a/S.), deren wesentlichster Theil aus einem dampfkesselartigen cylindrischen Behälter von starkem Eisenbleche besteht, zunächst einem sehr starken Dampfdrucke ausgesetzt, um sodann in dem geschlossenen Kessel durch ein Rührwerk zerkleinert und in Brei verwandelt zu werden. Die durch gespannte Dämpfe auf circa 130° C. erhitzte Masse wird hierauf durch Evacuiren mittels Condensator und Luftpumpe auf die richtige Maischtemperatur (60° C.) gebracht, und endlich das mit Wasser angerührte Malz sofort in den luftverdünnten Raum des Maischkessels gezogen. Nach Beendigung des durch die Einwirkung der Diastase des Malzes auf die Stärke der Maischmaterialien eintretenden Verzuckerungsprocesses wird die verzuckerte Maische durch Dampf aus dem Maischkessel auf das Kühlschiff gedrückt, um von diesem Stadium des Brennereiprocesses an ebenso, wie nach dem alten Verfahren, weiter behandelt zu werden. Mit Hülfe dieses Verfahrens soll eine Materialersparniss von mindestens 16 p. c. erzielt werden. (Zeitschr. f. deutsch, Spiritusf. 1872. 340.)

Hollefreund's Verfahren ist in England als Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus Kartoffeln, Mais, Korn etc. patentirt worden. Nach dem Patent wird das zu bearbeitende Material in hermetisch geschlossenen Cylindern mittels eingeführten Dampfes auf 80 bis 100° R. während 30—80 Min. erhitzt. Es wird hierauf Wasser von etwa 60° in den Cylinder gebracht, damit die teigartige Masse verdünnt werde, zur Erzeugung einer Luftverdünnung von 22—26 Zoll ein in einen Condensator mündendes Ventil geöffnet, und die Masse nun durch einen in dem Cylinder befindlichen rotirenden Schneideapparat zu einer homogenen Maische verarbeitet. Wenn dies bewerkstelligt ist, was etwa 20 Min. — auf die Minute 66—70 Umdrehungen gerechnet — erfordert, wird das Malz, 5—6 p. c. in das Gefäss gebracht und der Masse durch lange fortgesetztes Rühren einverleibt. Während dieser Operation muss die Temperatur auf ca. 50° R. erhalten werden. Je nach der Verschiedenheit des Rohmaterials variiren obige Zahlen ein wenig; auch hat bei Anwendung von Mais, Korn etc. der Behandlung mit Dampf ein Zerquetschen der Substanz voranzugehen und es findet dann kein Zerschneiden im Cylinder statt. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf das Maischen von Kartoffeln. (Deutsch. polyt. Z. 1873. 186; Pol. C.-Bl. **28**. 70.)

Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes in gasförmigem Zustande aus ihren Elementen,

von

Berthelot.

1. *Stickoxyd*, NO_2. Dieser Körper wurde auf drei verschiedenen Wegen in Salpetersäure umgewandelt:

a. *durch salpetrige Säure.* Stickoxyd und Sauerstoff wandeln sich bei Gegenwart einer alkalischen Base fast nur in salpetrige Säure um, welches auch die relativen Mengen der beiden Gase sein mögen. Dies wurde mittels eines geschlossenen Calorimeters dargethan, welches fast ganz mit Barytwasser gefüllt war, dessen Gewicht und Titre vorher bestimmt wurde. Sauerstoff und Stickoxyd wurden getrennt unter fortwährendem Schütteln eingeführt. - Es wurde die entwickelte Wärme und die Gewichtszunahme und darauf die Menge der salpetrigen und der Salpetersäure bestimmt, wodurch man nach Addition der so gefundenen Zahlen eine Verificationsgleichung erhielt. Die Menge der gebildeten Salpetersäure ist stets sehr gering. Es wurde gefunden

$NO_2 + O + BaO$ verdünnt $= NO_4Ba$ gelöst: $+28{,}0$ Cal.

Versuch	NO_3 gebildet	NO_5	Reaction $NO_2 + O + BaO$ verdünnt	
I	0,943 Grm.	0,077 Grm.	$+27{,}82$ Cal.	Mittel $+27{,}96$.
II	2,024 „	0,159 „	$+27{,}58$ „	
III	1,472 „	0,074 „	$+28{,}49$ „	

woraus $NO_2 + O +$ Wasser $= NO_3$ verdünnt: $+28{,}0 - 10{,}5 = +17{,}5$, und nach des Vfs. Versuchen über die salpetrigs. Salze: $NO_2 + O_3 +$ Wasser $= NO_5,HO$ verdünnt $= 17{,}5 + 18{,}2 = +35{,}7$. Aber Vf. stellte fest, dass $N + O_5 +$ Wasser $= NO_5,HO$ verdünnt absorbirt $-7{,}7$. Daher

$$N + O_2 = NO_5 \text{ absorbirt } -7{,}7 - 35{,}7 = -43{,}4 \text{ Cal.}$$

b *durch Salpetersäure.* Vf. liess ein bekanntes Gewicht conc. reiner Salpetersäure, deren Titre übrigens indifferent ist, trocknes Stickoxyd absorbiren, dessen Gewicht bestimmt wurde, während man gleichzeitig die dabei entwickelte Wärmemenge Q für NO_2 mass. Andererseits wurde eine äquivalente Menge von Bariumsuperoxyd ($3\,BaO_2$ für $3\,HCl$) abgewogen, welche man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löste, wodurch Q entwickelt wurde; darauf mischte man die Salpetersäure, welche das Stickoxyd absorbirt hatte, mit der chlorwasserstoffsauren Lösung des Bariumsuperoxydes. Alles war hiernach auf den Endzustand, Salpetersäure u. Chlorbarium, gebracht unter Entwickelung von Q_2. Endlich löste man dasselbe Gewicht derselben reinen Salpetersäure in demselben Volumen verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch S entwickelt wird. Zur Controle wurde der letzteren Lösung eine gewogene Menge von Bariumsuperoxyd hinzugefügt, welche dieselbe Menge Wärme entwickeln muss und wirklich entwickelt, als wenn sie sich in einer nur Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit löst.

Hierdurch erhält man alle Daten für die Rechnung. Sei das Anfangssystem: O_3; NO_2; $3\,BaO$; $m(NO_6H + nAq)$; $3\,HCl$ verdünnt; getrennt; und sei das Endsystem: $3(BaCl + HO)$ gelöst $+ (m + 1)NO_6H$ verdünnt.

$3\,BaO + 3O = 3BaO_2$ entwickelt	17,7	$3BaO + 3HCl$ verdünnt entwickelt	
$3HCl$ verdünnt $+ 3BaO_2$	Q_1	$\cdot\ 27{,}8 \times 3$	83,4
Reaction von NO_2 auf conc. Salpeters.	Q	$NO_2 + O_3 +$ Was. $= NO_5HO$ verd.	x
Einwirkung der beiden Gemenge	Q_2	$m(NO_6H + nAq) +$ Wasser	S

$$17{,}7 + Q + Q_1 + Q_2 = 83{,}4 + S + x.$$

Des Vfs. Versuche haben ergeben $x = +34{,}7$, also einen etwas geringeren Werth.

c. *durch Untersalpetersäure.* (S. weiter unten.)

$NO_2 + O_2 = NO_4$ Gas: $+19{,}4$; Verflüssigung von NO_4: $+4{,}3$;
NO_4 flüssig $+ O +$ Wasser $= NO_5HO$ verdünnt: $+12{,}6$;
woraus folgt: $NO_2 + O_3 +$ Wasser $= NO_5HO$ verdünnt: $+36{,}3$.

Diese letzteren Resultate stimmen mit denjenigen von Thomsen überein, welche derselbe nach einem ähnlichen, aber nicht identischen Verfahren erhielt; allein sie erscheinen dem Vf. nicht besonders genau wegen der Schwierigkeit, regelmässige Reaction zu erlangen.

Fasst man die obigen Resultate zusammen, so erhält man

$NO_2 + O_5 +$ Wasser $= NO_5,HO$ verd.:	durch salpetrige Säure	$+35{,}7$
„	durch salpeters. Lösung	$+34{,}7$
„	durch Untersalpeters.	$+63{,}3$

Mittel $+35{,}6$.

Das Mittel entfernt sich fast gar nicht von dem Werthe $+35{,}7$, welcher durch diejenige Methode erhalten wurde, die Vf. für die schärfste hält.

2. *Untersalpetersäure*, NO_4. Die Bildungswärme dieses Körpers wurde durch zwei umgekehrte Methoden und auf drei verschiedenen Wegen bestimmt.

a. *Untersalpetersäure und Chlorgas.*

NO_4 flüssig + Cl Gas + H_2O_2 + Wasser = NO_5HO verdünnt + HCl verd.

Es wurde derselbe Kunstgriff angewendet wie mit dem salpetrigs. Baryt. Man fand

Wenn das Gewicht der NO_4 betrug 2,381 Grm. +17,9 C.
„ „ „ 1,125 „ +17,7 C. } Mittel +17,8.

Zieht man von diesem Werthe die Differenz der Bildungswärme der verdünnten Chlorwasserstoffsäure und des Wassers ab (39,3—34,5), so erhält man

NO_4 flüssig + O Gas + Wasser = NO_5,HO verdünnt + 13,0 C.

b. *Untersalpetersäure und Bariumsuperoxyd.* Man wägt die flüssige Untersalpetersäure in einem Ballon und darauf eine äquivalente Menge Bariumsuperoxyd; letzteres wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, und darauf lässt man beide Flüssigkeiten allmälig auf einander einwirken, während man die Wärme misst.

NO_4 flüssig + BaO_2 + HCl gelöst = NO_5HO gelöst + BaCl gelöst,

woraus sich berechnet

NO_4 flüssig + O Gas + nHO = NO_5HO verdünnt.

Nahm man 2,279 Grm. NO_4, so erhielt man für diese letzte Reaction +12,3 C.
„ 1,358 „ „ „ „ „ +12,1 „ } Mittel +12,3.
„ 0,951 „ „ „ „ „ +12,4 „

Diese Zahl ist zwar nicht identisch mit +13,0, welche auf anderem Wege erhalten wurde, allein sie kommt derselben doch hinreichend nahe, um aus beiden das Mittel +12,6 ziehen zu können.

Um zur gasförmigen Untersalpetersäure NO_4 überzugehen, bestimmte Vf. die Verdampfungswärme derselben. Diese wurde +4,27 und +4,39, im Mittel 4,33 Cal. gefunden. Daher NO_4 Gas + O + Wasser = NO_5H verdünnt entwickelt +16,9 C. Daraus folgt, dass die Bildung der Untersalpetersäure aus den Elementen

N + O_4 = NO_4 (Gas) absorbirt: —7,7—16,9 = —24,6 Cal.

Diese Zahlen sollen nun noch durch eine umgekehrte Methode controlirt werden.

c. *Stickoxyd und Sauerstoff.* Die beiden Gase wurden im Verhältnisse von 2 Stickoxyd (250—280 C.-C.), zu 1 Vol. Sauerstoff isolirt, so in Röhren geschlossen, dass die eine derselben in der anderen befindlich war. Das Ganze brachte man in das Calorimeter und brach durch eine geschickte Bewegung die innere Röhre entzwei, während die äussere ganz blieb. Die beiden Gase reagirten auf einander und man wartete so lange, bis sich die anfänglich gebildete Salpetersäure vollständig in Untersalpetersäure umgewandelt hat. Letztere bleibt übrigens gasförmig, selbst bei 10°, weil ihre Spannung in dem Gefässe nur ungefähr $^1/_3$ des Atmosphärendruckes beträgt. Dieser letztere Umstand verringert die Zahlen, welche man bei gewöhnlichem Drucke erhält, ein wenig, aber nur um eine so geringe Grösse, dass dieselbe zu vernachlässigen ist. Vf. fand auf diese Weise für die Reaction NO_2 + O_2 = NO_4 Gas:

+19,6; +19,9; +18,3; +19,8; Mittel +19,4
Da die Bildung von NO_2 aus N + O_2 absorbirt —43,4
so würde die von NO_4 aus N + O_4 absorbiren —24,0,

eine Zahl, welche der oben erhaltenen —24,6 hinreichend nahe kommt. Vf. nimmt als Mittel —24,3.

3. *Salpetrige Säure.* Die Bildung dieser Säure in verdünnter Lösung ist schon früher untersucht, aber es scheint dem Vf. nöthig, auch die gasförmige Säure zu studiren: NO_2 + O = NO_3. Wenn diese Reaction für sich statthaben kann, so würde es genügen, 4 Volumen Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff zusammen zu bringen. Aber unter diesen Bedingungen bildet sich 1 Thl. der beiden Gase immer zu Untersalpetersäure und es scheint unmöglich wasserfreie salpetrige Säure zu erhalten, ohne

dass zugleich ihre Umsetzungsproducte NO_4 und NO_2 entstehen, welche drei zusammen ein Gleichgewichtssystem bilden. Nur durch Anwendung von überschüssigem Stickoxyde kann man die salpetrige Säure vermehren. Allein man ist hierbei durch die Nothwendigkeit beschränkt, mit einem Sauerstoffvolumen zu operiren, welches noch hinreichend gross ist, um wahrnehmbare calorimetrische Effecte zu geben. Vf. hat in ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, durch zwei in einander gesteckte Röhren die trocknen Gase unter einem bekannten Volumen (400 C.-C. NO_2 ungefähr) aufeinander einwirken lassen und dann die dabei entstehende Wärme gemessen; darauf hat er das Verhältniss von NO_3 und NO_4 bestimmt, indem er das Gas durch eine alkalische Lösung absorbiren liess und diese dann analysirte; endlich diente der zum Versuche verwendete Sauerstoff als Verification. Da nun die entstandenen Producte und auch die Verbindungswärme von NO_4 bekannt sind, so lässt sich die Verbindungswärme der salpetrigen Säure berechnen. Vf. erhielt +11,2; +10,0; +11,7, und daraus berechnet sich im Mittel:

$NO_2 + O = NO_3$ (Gas) entwickelt +11,0,
und hieraus $NO_3 + O = NO_4$ (Gas) entwickelt +19,1—11,0= + 8,1,
weiter wird sich zeigen, dass $NO_4 + O = NO_5$ (Gas) entw. + 1,7.

Die durch ein gegebenes Gewicht Sauerstoff entwickelte Wärme nimmt demnach ab, je höher das Oxyd des Stickstoffes ist, mit dem sich der Sauerstoff verbindet, wie die Zahlen +11,0; +8,1; +1,7 zeigen. Diese letztere Zahl steht im Einklange mit der geringen Stabilität der Salpetersäure, deren Synthese übrigens nicht wie der salpetrigen und Untersalpetersäure direct statthat. Vf. hat durch directe Messungen bestimmt, dass ein und dasselbe Volumen Sauerstoff, mit einem zwei- oder mehrmal so grossem Vol. Stickoxyd zusammengebracht, um so mehr Wärme entwickelt, je grösser die Menge des angewandten Stickoxydes und mithin auch die der entstandenen salpetrigen Säure war. Dies beweist, dass die durch gasförmige Untersalpetersäure entwickelte Wärme nicht doppelt so gross ist als die durch gasförmige salpetrige Säure erzeugte.

Die Bildung der gasförmigen salpetrigen Säure aus den Elementen ist:

$N + O_3 = NO_3$ (Gas) absorbirt 32,4.

4. *Stickoxydul*, NO. Für die Bildung desselben nimmt Vf. folgende Gleichung an:

$N + O = NO$ —9,0,

welches ein Mittelwerth der von Favre, Silbermann und Thomsen erhaltenen Zahlen ist.

5. *Salpetersäureanhydrid*, NO_5.

a. *Einwirkung auf Wasser.*

NO_5 krystallisirt + nHO = NO_4HO verdünnt, bei 10° +8,34 Cal.
NO_5HO rein + nHO = NO_5HO verdünnt bei +7,18 „
Daraus folgt: NO_5 fest + HO flüssig = NO_5HO flüssig u. rein, entw. +1,16 „

eine sehr geringe Menge wegen des durch die Verflüssigung des Anhydrids hervorgebrachten umgekehrten thermischen Effectes. Daher ist auch die Einwirkung des festen Anhydrids auf Wasser nicht sehr heftig; und auch seine Verbindung mit dem atmosphärischen Wasser ist langsamer als die vieler anderen hygroskopischen Körper; denn bei gewöhnlicher Temperatur verdampft das Anhydrit auf einer Porcellanplatte, ohne einen bemerkenswerthen Tropfen von verdünnter Säure zurückzulassen.

Folgende Gleichung bezieht sich auf den festen Zustand der Säure:

NO_5 fest + BaO fest = NO_6Ba fest, entwickelt + 40,7.

ein um + 10,3 geringerer Werth als der für das Bariumsulphat erhaltene (+ 51,0).

b. *Schmelzungswärme.* Vf. konnte ohne Schwierigkeit Folgendes feststellen:

NO_5 (= 54 Grm.) flüssig, giebt beim Festwerden + 4,14,

ein sehr bedeutender Werth, ungefähr 6 Mal so gross als die Schmelzungswärme des Wassers (+ 0,72 Cal. für 9 Grm. HO). Daher:

NO_4 flüssig + HO flüssig = NO_5H flüssig u. rein, entw. + 5,30 Cal., verd. Säure + 12,48.

Der erste Werth kommt der Hydratationswärme des Essigsäureanhydrids nahe ($C_4H_3O_3 + HO = C_4H_4O_4$ entwickelt + 6,4), und steht selbst noch etwas unterhalb desselben; der zweite aber ist weit höher, daher ist auch die Einwirkung des flüssigen Anhydrids auf Wasser sehr heftig.

c. *Verdampfung.* Gasförmige NO_5 in Flüssigkeit verwandelt giebt + 2,42, in feste + 6,56. Vf. hat diese Zahlen bestimmt, indem er einen Luftstrom, der bei 43° mit Dämpfen von Salpetersäure gesättigt war, in Wasser leitete: die Zersetzung des Anhydrids in Untersalpetersäure und Sauerstoff ist unter solchen Umständen kaum wahrnehmbar. Die Rechnung ergiebt sich aus den vorhergehenden Zahlen. Die Verdampfungswärme des Salpetersäureanhydrids (indem man NO_5 gleich 2 Vol. annimmt) ist fast gleich der der Untersalpetersäure (+ 2,20 unter demselben Volumen) oder des Stickoxyduls (+ 2,21 nach Favre). Daraus schliesst Vf.:

N + O_5 = NO_5 Gas, absorbirt: — 22,6; flüssig: — 20,2; krystallisirt: — 16,1.
N + O_5 = HO = NO_5HO rein: — 14,9; verdünnt: — 7,7.
N + O_6 + H = NO_6H rein: + 19,6; verdünnt: + 26,8.

Diese letztere Reaction entwickelt also Wärme; daher kann sie auch direct erfolgen, wie man aus der Verbrennung von Wasserstoff in Luft weiss. Die Umwandlung von Ammoniak und Sauerstoff unter dem Einflusse von Platinmohr entspricht:

$NH_3 + O_5 = NO_6H$ verdünnt + 2HO giebt in der Kälte + 70 C.

Im gasförmigen Zustande würde die entwickelte Wärme geringer sein, aber immer noch beträchtlich. Die umgekehrten Metamorphosen der Oxyde des Stickstoffes in Ammoniak durch Wasserstoff, würden noch leichter zu erklären sein, weil diese Oxyde bei ihren Reactionen mehr Wärme liefern als freier Sauerstoff.

6. *Tabelle über die thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes.*

			— 9,0
N + O = NO Gas	— 9,0	— 34,4	
N + O_2 = NO_2 „	— 43,4		
			+ 11,0
N + O_3 = NO_3 „	— 32,4	+ 8,1	
N + O_4 = NO_4 „	— 24,3		
			+ 1,7
N + O_5 = NO_5 „	— 22,6		

Man sieht, dass die progressive Bildung der Oxyde des Stickstoffs einen eigenthümlichen Verlauf nimmt: Für die beiden ersten Glieder findet eine zunehmende Wärmeabsorption statt und für die drei letzten tritt Wärmeentwickelung ein, alle Körper natürlich in gasförmigem Zustande gedacht. Die beständigste dieser Verbindungen, die Untersalpetersäure, entspricht weder einem Maximum noch einem Minimum der absoluten Wärme. Endlich existirt auch keine einfache Relation zwischen den hierbei auftretenden Wärmetönungen.

Das allgemeinste Resultat, welches sich aus der obigen Tabelle ergiebt, ist, dass bei der Bildung aller Oxyde des Stickstoffes aus ihren gasförmigen Elementen Wärme absorbirt wird; ihre Zersetzung muss daher Wärme geben. Gleichwohl ist keine dieser Verbindungen für sich explosiv; nur das Stickoxyd, dessen Bildung unter der stärksten Wärmeabsorption erfolgt, zersetzt sich leicht in seine Elemente, wie Vf. kürzlich dargethan hat. Die bei seiner Bildung absorbirte Wärmemenge — 43,4 kommt der für das Cyan (— 41 für C_2N), oder für das Acetylen (— 53 für C_4H_2) nahe, und alle drei Körper zeigen eine den einfachen Radicalen nahe kommende Verbindungsfähigkeit. Es erklärt sich aus diesen Thatsachen, warum die Bildung

der Oxyde des Stickstoffes niemals direct stattfindet, sondern dass dazu eine fremde Energie, z. B. Elektricität oder eine gleichzeitige chemische Reaction nöthig ist.

7. Ferner erklärt sich hieraus die grosse Energie der explosiven Gemenge und Verbindungen, welche unter ihren constituirenden Bestandtheilen eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffes enthalten. Die Kraft des Pulvers und anderer explosiven Stoffe hängt zugleich von dem Volumen der dabei auftretenden Gase und von der Temperatur ab, d. h. von der frei gewordenen Wärmemenge. Diese letztere hat bis jetzt durch den Versuch nur in sehr unvollkommener Weise bestimmt werden können; folgende Zahlen sind genauer:

$N + O_6 + K = NO_6K$	fest,	entwickelt	+ 92,8
$N + O_6 + Na = NO_6Na$	„	„	+ 85,6
$N + O_6 + Ag = NO_6Ag$	„	„	+ 11,5
$N + O_6 + H_4 = NO_6Am$	„	„	+ 80,7
$N + O_6 + H = NO_6H$	„	„	+ 19,6

Hieran knüpft Vf. noch einige theoretische Betrachtungen, auf welche wir hiermit verweisen. (C. r. **78**. 162.)

Technische Notizen.

Die Bochumer Gussstahlfabrik. Die Gussstahlfabrik des Bochumer Vereines besteht seit 30 Jahren. Mit einer geringen Leistungsfähigkeit vor 18 Jahren durch die zur Zeit bestehende Actiengesellschaft übernommen, hat sich die Fabrik inzwischen zu ihrer jetzigen Bedeutung entwickelt. Als Specialität betreibt die Fabrik den von ihrem technischen Director, Jac. Mayer, erfundenen Stahl-Façonguss. Die Leistungen der Kanonenfabrik zeigten in Wien zwei gepanzerte Küstengeschütze, eines von 21 Cmtr. Seelendurchmesser und ca. 200 Ctr. Gewicht, das andere von 15 Cmtr. Seelendurchmesser u. ca. 60 Ctr. Gewicht, sowie zwei Feldgeschütze. Nebenbei erwähnt ist überhaupt die erste Gussstahlkanone aus der Bochumer Gussstahlfabrik im J. 1847 hervorgegangen, in der Fabrik von Kamp u. Co. in Witten gebohrt und fertig gestellt und schliesslich in Bochum Schiess- und Sprengversuchen unterzogen worden. Eine andere hervorragende Specialität der Fabrik sind die Gussstahlglocken (seit 1851). Die Betriebsmittel sind folgende: Zum Transporte innerhalb der Gussstahlfabrik werden 6 Locomotiven, 100 Waggons und 60 Arbeitspferde benutzt. Zum Betriebe der Werkstätten dienen Dampfmaschinen von zusammen 7500 Pferdekräften mit 150 Dampfkesseln, sowie eine im grossartigsten Maassstabe angelegte Hydraulik. Die Gussstahlfabrik besitzt in und bei Bochum: 16 Puddelöfen, 8 Schweissöfen, 92 Wärme- und Glühöfen, 27 Cupol- und Flammenöfen, 121 Gussstahlschmelzöfen, 135 Schmiede-, Kasten-, Nabenschweiss-Feuer, 44 Oefen für Luftheizung, 24 Tiegel-, Pfeifen- und Stein-Brennöfen, 80 Krahnen mit und ohne Dampfbetrieb, ca. 300 Arbeitsmaschinen zum Drehen, Hobeln, Bohren, Stossen, Fräsen etc., 36 Dampfhämmer, von welchen der schwerste (einschliesslich Oberdampf) 600 Ctr. Fallgewicht hat. Ein noch schwererer Dampfhammer, von 1200 Ctr. Fallgewicht incl. Oberdampf, ist schon früher beschafft, wird aber erst jetzt aufgestellt, weil der 600-Centnerhammer zum Ausschmieden selbst von Blöcken für 21 Cmtr.-Rohre völlig genügt hat. Die monatliche Productionsfähigkeit der Fabrik an Eisenbedarf beträgt: ca. 1000 Radsätze für Eisenbahnwaggons (à Achse und 2 Räder) und 40 Garnituren Locomotiv- und Tenderradsätze nebst Zubehör, ca. 2000 Waggon- und 350 Locomotiven-Achsen, ca. 5000 Bandagen für Locomotiven und Waggons, ca. 6000 Tragfedern für Locomotiven und Waggons und ca. 10000 Spiralfedern für Locomotiven und Waggons, 16000—18000 Stück Schienen, 200—300 Herzstücke, 150—200 gehobelte Weichenzungen. (Pol. C.-Bl. **27**. 1471.)

Peruanischer Natronsalpeter. Während im J. 1848 drei Kessel zur Lieferung des Bedarfes genügten, sind jetzt 100 Kessel für den Export von Iquique im Gange. Die tägliche Production, von 31 Fabriken jetzt 1250 Ton., wird auf 19000 Ton. gesteigert werden, sobald die noch im Bau begriffenen Fabriken vollendet sein werden. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 459.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 10. **Chemisches** 11. März 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber die Ursache des Leuchtens der Flamme, von W. Stein. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Jul. Thomsen, Ueber den *Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.* Als Gesammtresultat dieser Untersuchung ergiebt sich, dass der Einfluss der Temperatur auf die chemischen Wärmetönungen, wenn der Process auf dem nassen Wege stattfindet, ein sehr bedeutender ist, und dass demnach alle Resultate thermochemischer Bestimmungen auf dem nassen Wege nur bei der Temperatur des speciellen Versuches Gültigkeit haben. Es ist demnach sehr wünschenswerth, dass alle Resultate mit den nöthigen Temperaturangaben begleitet werden. (Ber. Chem. Ges. 6. 1330.)

Jul. Thomsen, Fortsetzung der Untersuchung über einige *Reductions- und Oxydationsmittel.* Früher (C.-Bl. 1873. 472) hat Vf. die Hauptresultate seiner Untersuchung über einige Oxydations- und Reductionsmittel mitgetheilt. Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass bei der Bestimmung der unterchlorigen Säure ein Fehler sich eingeschlichen hatte, und da diese Säure zur Bestimmung mehrerer der untersuchten Reactionen benutzt worden war und demnach die Resultate ungenau gemacht hatte, entschloss sich Vf., die ganze Untersuchung von vorn an wieder durchzuführen, und zwar in der Art, dass nun kein Zweifel über die Zuverlässigkeit der Resultate stattfinden kann. Er hat nämlich jetzt sämmtliche Werthe nach mehreren, unter einander unabhängigen Methoden bestimmt und übereinstimmende Resultate erreicht. Berthelot, der wahrscheinlich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt gewesen ist, hat einen Angriff auf des Vfs. Methode gerichtet (C.-Bl. 1873. 526). Es scheint aber, dass Berthelot des Vfs. Formeln nicht verstanden hat; denn erstens spricht er stark gegen die Anwendung von Chlorwasser als Oxydationsmittel bei thermo-chemischen Messungen, obgleich keine von Th's. Bestimmungen mittels Chlorwasser ausgeführt ist, und ferner zeigt er, dass die Wärme bei der Reaction von gasförmigem Chlor auf Zinnchlorürlösung mit dem Säuregehalte der Lösung variirt, was ebenfalls auf des Vfs. Bestimmungen keinen Einfluss hat, da dieser die Grösse durch die Reaction von unterchloriger Säure auf Zinnchlorür bestimmt hatte. Vf. beschränkt sich hier auf eine Angabe der Hauptresultate seiner neuen Untersuchung. Die Abhandlung selbst, welche an Poggendorff's Annalen eingesandt ist, enthält alle Einzelheiten der Untersuchung, bezüglich welcher er auf dieselbe verweist. 1. Die unterchlorige Säure hat er nach zwei Methoden untersucht, von welchen die eine der Bildung, die andere der Zersetzung der Säure entspricht. Die untersuchten Reactionen sind: a. Absorption von Chlor durch Natronlösung, b. Reduction der unterchlorigen Säure durch Jodwasserstoff. Diese beiden Methoden haben folgende Resultate gegeben:

$$(Cl, O, H, Aq) = \begin{cases} a & 29963^c \\ b & 29793 \\ \text{Mittel} & 29878^c \end{cases}$$

Diese Werthe stützen sich nur auf Kenntniss der Bildungswärme des Wassers, der Chlor-

und der Jodwasserstoffsäure und der Neutralisationswärme des Natrons. 2. Die Jodsäure ist ebenfalls nach zwei Methoden untersucht: einerseits wurde die Säure in ihre Bestandtheile zersetzt, andererseits die Bildung der Säure aus ihren Bestandtheilen vollzogen. Die benutzten Reactionen waren: a. Reduction von Jodsäure durch Jodwasserstoff, b. Oxydation von Jodwasserstoff durch unterchlorige Säure. Die Resultate nach diesen beiden Methoden sind:

$$(J, O_3, H, Aq) = \begin{cases} a & 55844^c \\ b & 55542 \\ \text{Mittel} & 55713^c \end{cases}$$

Da diese Werthe sich nur auf Wasser, unterchlorige Säure und Chlor- und Jodwasserstoff stützen, bilden sie gleichzeitig eine Controle für die diesen Körpern beigelegten Werthe. 3. Oxydationswärme des Zinnchlorürs. Diesen Werth hat Vf. auf dreifache Art bestimmt, von welchen die eine Bestimmung den Werth ganz unabhängig von allen bekannten Grössen giebt, so dass die Berechnung nicht einmal Kenntniss der calorischen Constanten des Wassers und des Chlorwasserstoffes voraussetzt. Die Oxydationswärme ist bestimmt worden: a. mittels unterchloriger Säure, b. mittels Jodsäure, c. durch die Kreismethode. Für unseren speciellen Fall ist die Kreismethode die folgende. Drei Lösungen: übermangansaures Kali, chlorwasserstoffhaltiges Zinnchlorür und chlorwasserstoffhaltiges Wasserstoffhyperoxyd lässt man zu zwei und zwei auf einander reagiren. Es sei die Wärmetönung bei der Reaction von 1 Mol. Zinnchlorür auf äquivalente Mengen von übermangansaurem Kali und Wasserstoffhyperoxyd bezüglich A und B und die Wärmetönung bei der Reaction von Wasserstoffhyperoxyd auf übermangansaures Kali C, dann ist

$$A + B - C = 2R,$$

wenn R die Oxydationswärme des Zinnchlorürs bezeichnet. Es stützt sich demnach diese Bestimmung von R auf keine anderen Beobachtungen. Die Resultate dieser drei Methoden sind folgende:

$$(SnCl_6H_4Aq, O) = \begin{cases} a & 65611^c \\ b & 66010 \\ c & 65617 \\ \text{Mittel} & 65746^c \end{cases}.$$

Addiren wir zu dieser Grösse den Werth $2(H,Cl,Aq) - (H_2,O) = 10273^c$, so resultirt $(SnCl_6H_4Aq,Cl_2) = 76019^c$ als die Wärmetönung, welche der Bildung von Zinnchlorid mittels einer chlorwasserstoffhaltigen Lösung von Zinnchlorür und gasförmigem Chlor entspricht. Berthelot giebt den Werth 78600^c. Vf. glaubt aber, dass er sich bezüglich der spec. Wärme dieser viel Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen geirrt hat; denn das calorimetrische Aequivalent solcher Lösungen ist stets bedeutend geringer als das in denselben enthaltene Wasser. 4. Das übermangansaure Kali als Oxydationsmittel. Die Wärmetönung bei der Zersetzung dieses Salzes in chlorwasserstoffsaurer Lösung unter Abgabe von 5 At. Sauerstoff resultirt: a. aus der Reduction mittels Zinnchlorür, b. aus der Reduction mittels Wasserstoffhyperoxyd. Es geben diese beiden Processe folgende Werthe:

$$\tfrac{1}{5}(Mn_2O_8K_2Aq, 6HClAq) = \begin{cases} a & 11599^c \\ b & 11856 \\ \text{Mittel} & 11727^c \end{cases}$$

Die Wärmeentwickelung bei der Bildung von Manganhyperoxyd aus Manganoxydulhydrat und Sauerstoff ist aus folgenden zwei Processen bestimmt: a. Oxydation des Mangansulphates mittels übermangansauren Kalis, b. Reduction des Manganhyperoxydhydrates mittels Eisensulphates. Im ersten Processe wird Manganhyperoxyd gebildet, im zweiten wieder zersetzt. Die Resultate sind:

$$(Mn,O) = \begin{cases} a & 21249^c \\ b & 21774 \\ \text{Mittel} & 21511^c \end{cases}$$

Aus diesen Grössen wird nun die Wärmetönung für andere Zersetzungen der Manganoxyde berechnet; die Resultate sind in der am Schlusse beigefügten Tafel zusammengestellt. 5. Die Oxydationswärme des Eisenchlorürs. Des Vfs. Eisenlösung hatte die Zusammensetzung $FeCl_2 + 2HCl$, enthielt demnach pro Molekül 2 Mol. Chlorwasserstoff. Die Oxydationswärme derselben wurde nach drei Methoden bestimmt: a. mittels unterchloriger Säure, b. mittels übermangansauren Kalis, c. mittels gasförmigen Chlors. Die Resultate sind die folgenden:

$$(Fe_2Cl_8H_4Aq,O) = \begin{cases} a & 45556^c \\ b & 44988 \\ c & 45207 \\ \text{Mittel} & 45250^c \end{cases}$$

Addiren wir hierzu den Werth $2(Cl,H,Aq) - (H_2,O) = 10273^c$, dann resultirt $(Fe_2Cl_8H_4Aq,Cl_2) = 55523^c$ für die Reaction von gasförmigem Chlor auf Eisenchlorürlösung. 6. Die Reactionsconstanten der Reductions- und Oxydationsmittel, sowie sie nach diesen Angaben sich herausstellen, und wie Vf. sie als zuverlässig bestimmt betrachtet, hat er in folgenden Tafeln zusammengestellt, die demnach an die Stelle der entsprechenden Tafeln seiner früheren Abhandlung (a. a. O.) treten müssen.

Tafel II. Reactionsconstanten der Reductionsmittel.

Der Process	Q	
(SO_2Aq,Cl_2)	73907c	für 1 Mol. Chlor
$(Fe_2Cl_8H_4Aq,Cl_2)$	55523	
$(2FeSO_4Aq,Cl_2)$	48763	
$(SnCl_6H_4Aq,Cl_2)$	76019	
(SO_2Aq,O)	63634	für 1 Atom Sauerstoff.
$(Fe_2Cl_8H_4Aq,O)$	45250	
$(2FeSO_4Aq,O)$	38490	
$(SnCl_6H_4Aq,O)$	65746	

Tafel III. Reactionsconstanten der Oxydationsmittel.

Reaction	Q′	Disponible Sauerstoffatome	Q pro 1 Atom Sauerstoff
$2(Cl,H,Aq) - (H_2,O)$	−10273c	1	10273
$2(Br,H,Aq) - (H_2,O)$	−11605	1	−11605
$2(BrAq,H) - (H_2,O)$	−12683	1	−12683
$(Cl,H,Aq) - (Cl,O,H,Aq)$	9437	1	9437
$(Mn_2O_8K_2Aq,6HClAq)$	58635	5	11727
$(Mn_2O_8K_2Aq,3SO_2Aq)$	69485	5	13897
$(Mn_2O_8K_2Aq,2HClAq)$	55757	3	18586
$(Mn_2O_8K_2Aq,SO_2Aq)$	59547	3	19849
$(\overline{Mn}O,SO_2Aq)$	4969	1	4969
$2CrO_2Aq,3SO_2Aq)$	30452	3	10151
$-(2\overline{Mn}O,O_2,2\overline{K}Aq)$	28257	3	9419
$-(2\overline{Mn}O_2,2\overline{K}Aq)$	−14765	5	− 2953
$-(\overline{\overline{Mn}},O)$	−21511	1	−21511
$-(2\overline{\overline{Cr}},O_3,Aq)$	−18868	3	− 6289
$-(JHAq,O_2)$	−42542	3	−14181
$-(H_2O,O.Aq)$	+23074	1	+23074

Mit Rücksicht darauf, wie diese Werthe berechnet sind, verweist Vf. auf seine Abhandlung in Poggendorff's Annalen. (Ber. Chem. Ges. 6. 1434; vom Vf. mitgetheilt.)

4. Organische Chemie.

E. Hepp, Ueber die *Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol.* Nach den Untersuchungen von Baeyer verbinden sich Chloral und Dichloraldehyd mit Benzol zu Diphenyltri- und Dichloräthan, $CCl_3CH(C_6H_5)_2$ und $CHCl_2.CH(C_6H_5)_2$ (C.-Bl. 1873. 203); mit Adehyd war es dagegen unmöglich, eine Verbindung zu erhalten. Dies ist um so merkwürdiger, als sich der Formaldehyd sehr leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt, aus welcher Quelle er auch stammen mag, sei es aus essigs. Methylen, aus Methylal oder, nach einer unveröffentlichten Beobachtung, aus dem von Henry zuerst dargestellten einfach gechlorten essigs. Methyläther (C.-Bl. 1873. 565). Unter den Umständen war es von Interesse, das Verhalten von Monochloraldehyd gegen Benzol zu studiren. Ausser auf synthetischem Wege kann man bis jetzt auf zwei verschiedene Weisen zum Monochloraldehyd gelangen: aus Monochloracetal nach Liebig's Vorgange, oder aus Dichloräther nach den übereinstimmenden Angaben von Abeljanz (C.-Bl. 1872. 113) und Jacobsen (C.-Bl. 1871. 258). Zu den folgenden Versuchen wurde nur der Dichloräther benutzt, der sich nach Liebig's Vorschrift (C.-Bl. 1868. 321) leicht in beliebigen Mengen darstellen lässt. Bringt man conc. Schwefelsäure zu einer Mischung von einem Molekül Dichloräther und zwei Molekülen Benzol, so

trübt sich die Flüssigkeit, und das Benzol scheidet sich als hellroth gefärbte Schicht auf der Oberfläche aus. Man fährt nun fort mit dem Zusatze von Schwefelsäure unter fortwährendem Schütteln und zeitweisem Abkühlen, bis die Reaction zu Ende ist, wobei Ströme von Salzsäure entweichen und die Farbe vom Hellrothen bis ins Dunkelbraune übergeht, lässt einen Tag stehen und giesst die Masse in Wasser. Es wird so ein Oel gebildet, das bis jetzt nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte, aber sicher der Hauptmasse nach aus der gewünschten Verbindung $CH_2Cl - CH\,(C_6H_5)_2$ besteht. Wenn man nämlich dieses Oel mit Aether aufnimmt, den Aether nach dem Trocknen wieder abzieht und die zurückgebliebene pechartige Masse der trockenen Destillation unterwirft, so entweichen Ströme von Salzsäure, und man bekommt beträchtliche Quantitäten von Stilben, das durch den Schmelzpunkt des Bromadditionsproductes 235° und durch die Bildung von Tolan beim Erhitzen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge als solches charakterisirt wurde. Statt des gewünschten Kohlenwasserstoffes $CH_3 = C\,(C_6H_5)_2$ hat sich also bei der trockenen Destillation ein Isomeres, das Stilben $CH\,(C_6H_5) = CH\,(C_6H_5)$, durch moleculare Umlagerung gebildet. Ob diese Umlagerung aber unter allen Umständen bei der HCl-Abspaltung stattfindet, oder ob sie eine Folge der höheren Temperatur ist, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Jedenfalls steht die Reaction im nahen Zusammenhange mit der von G. Goldschmidt beobachteten Bildung von Stilben bei der Reduction von Diphenyltrichloräthan mit Zinkstaub, wenn man sich denkt, dass dabei zuerst zwei Atome Chlor durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt werden. Es ist so ein zweiter Weg eröffnet, um zu den Homologen des Stilbens zu gelangen, und Vf. hofft nächstens in Gemeinschaft mit Goldschmidt darüber berichten zu können. (Ber. chem. Ges. **6**. 1439.)

W. Markownikoff, Die *dritte isomere Pyroweinsäure*. Bei der Behandlung des bromisobutters. Aethyls von dem Siedep. 157—160°, welches aus reiner Bromisobuttersäure dargestellt wurde, mit Cyankalium und weiterer Bearbeitung der Cyanverbindung nach der gewöhnlichen Methode, hat er eine krystallinische Säure von der Zusammensetzung der Pyroweinsäure erhalten. Sie unterscheidet sich von der Isopyroweinsäure aus Buttersäure dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Buttersäure giebt, von der gewöhnlichen Pyroweinsäure aber durch ihre Unfähigkeit, ohne Zersetzung zu schmelzen. Sie ist weit weniger in Wasser löslich, als die beiden anderen isomeren Säuren und kann sich aus heisser wässeriger Lösung in prismatischen Krystallen ausscheiden. Ihre rationelle Formel, von der Bromisobuttersäure abgeleitet, ist $\frac{CH_3}{CH_3}C\,(CO_2H)_2$. Sie wäre also Dimethylmalonsäure. (Ber. chem. Ges. **6**. 1440.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

V. Paschutin, Einige Versuche über die *buttersaure Gährung*. Die Versuche des Vfs. waren zunächst auf die bei der Buttergährung, welche wegen ihres häufigen Auftretens im Darme von Interesse ist, freiwerdenden Gase gerichtet. Da die Gährung sehr langsam verläuft, so wurde einem jeden Verluste von Gas durch Diffusion vorgebeugt, dadurch, dass zu dem Gährungsversuche ein Kolben verwendet und der Verschluss durch Quecksilber bewirkt wurde. Die genaue Versuchsanordnung ist im Originale nachzusehen, sie gestattete in beliebigen Zeitintervallen Quantitäten des sich entwickelnden Gases zur Analyse zu sammeln. Drei Versuche wurden bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft im Gährungsgefässe ausgeführt: als gährende Flüssigkeit diente eine Lösung von milchsaurem Kalk mit Käse versetzt. Uebereinstimmend zeigte sich, dass der im Kolben enthaltene Sauertoff der Luft sehr schnell verbraucht wird, der Stickstoffgehalt allmälig abnimmt, indem er mit den entwickelten Gasen hinausgedrängt wird. Der Procentgehalt an Kohlensäure zeigt eine fortdauernde constante Zunahme, der Procentgehalt an Wasserstoff nimmt erst zu, dann wieder ab, so dass das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Kohlensäure kein constantes ist. Die 3 folgenden Versuche sind mit Ausschluss der Luft ausgeführt unter vollständiger Anfüllung des Kolbens mit der Gährungsflüssigkeit. Auch hier wurde nicht alles Gas gesammelt. Die Gährung begann etwa nach 4 Tagen und lieferte dann in den folgenden 4 Tagen ca. 65 C.-M. Gas. Es wurde nun immer dasselbe Volumen Gas aufgefangen und die dazu erforderliche Zeit notirt. Sie bildete einen Maassstab zur Beurtheilung der Intensität der Gährung. Auch hier ist der Procentgehalt an Wasserstoff stets geringer wie an Kohlensäure und nimmt im Verlaufe der Gährung allmälig ab. Bei Abkühlung der gährenden Flüssigkeit sank der Gehalt des sich entwickelnden Gases an Kohlensäure, beim Erwärmen stieg er ohne Zweifel, indem die in der Flüssigkeit absorbirte Kohlensäure durch die Erwärmung ausgetrieben wurde. — In den folgenden Versuchen wurde die ganze bis zum Ablaufe der Gährung entstehende Gasmenge gesammelt. Das Gas hatte keinen Geruch und gab mit Nitroprussidnatrium keine Reaction auf H_2S. Nach 3 übereinstimmenden Analysen bestand es aus 72,66 p. C. CO_2 und 27,15 p. c. H. Kohlenwasserstoffe fanden sich nicht in dem entwickelten Gas und die Summe von CO_2 und H kam 100 stets so nahe, dass man das kleine Deficit wohl mit Recht auf eine kleine Beimengung von Stickstoff schieben kann, die

sich nicht absolut ausschliessen lässt. In einem zweiten Versuch wurde das Gas in einzelnen Portionen aufgefangen und diese gesondert analysirt. Mit fortschreitender Gährung nahm die Menge des Wasserstoffes zu (auch hier macht sich wieder ein Einfluss der Temperatur geltend zwischen Tagesportion und Nachtsportion — in der letzteren ist die Kohlensäuremenge geringer, weil die kaltgewordene Flüssigkeit mehr davon zurückhält), der mittlere Kohlensäuregehalt berechnet sich auf 72,41 p. c., also übereinstimmend mit dem vorigen Versuche.

Vf. stellte ferner Versuche darüber an, ob thierische Gewebe ohne Vermittelung von Bacterien etc. für sich im Stande sind, in einer ausgekochten Lösung von milchsaurem Kalk Buttersäuregährung hervorzurufen. Die Versuche fielen positiv aus und zwar zeigte sich am wirksamsten Haut und Darmkanal, dann Leber, Muskeln. Schwach wirkten Gehirn und Nieren, gar nicht das Blut. Die Gewebe wirkten weit stärker, wenn sie einige Tage an der Luft gestanden hatten (wohl ohne Zweifel durch Mitwirkung von Fäulnissbacterien; auch bei den ersten Versuchen sind diese nicht genug ausgeschlossen, bemerkt Salkowski als Ref.). Ein mit Froschhaut durchgeführter Versuch gab sehr geringe Wasserstoffgehalte des entwickelten Gases; 3—4 p. c. Um zu entscheiden, ob das Buttersäureferment in den Flüssigkeiten gelöst enthalten sei, filtrirte Vf. ein in Gährung befindliches Gemisch von milchsaurem Kalk und Käse durch Papier; je klarer das Filtrat war, desto geringfügiger war die Gährung u. desto später trat sie auf. Mikroskopische Untersuchung zeigte übrigens — wie zu erwarten war — auch in den klaren Filtraten bewegliche Bacterien.

Die Frage, welche Temperaturhöhe die Buttersäuregährung hindert, resp. aufhebt, beantwortet Vf. auf Grund von Versuchen dahin, dass eine Temperatur von 42° den Ablauf der Gährung schon verzögert, von 54° sie aufhebt, eine Temperatur von 37—39° dagegen beschleunigend wirkt.

Versuche über die Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf den Verlauf der Gährung zeigten, dass dieselbe ausserordentlich empfindlich ist. Selbst neutrale Salze, wie Kochsalz, Salpeter oder andere indifferente Körper, wie Michzucker, behindern in einiger Menge zugesetzt die Gährung. Weit energischer wirken Blausäure, eisensaures Kali, Carbolsäure, Aether, Alkohol, Glycerin etc. Es ergiebt sich daraus ein sehr wichtiger Unterschied gegenüber den unorganisirten löslichen Fermenten des Thierkörpers. Die Wirkungen des Pankreasferments sind in allen diesen Lösungen ganz ungeändert. Die Untersuchung ist im Laboratorium von Hoppe-Seyler ausgeführt. (Medic. C.-Bl. 1874. 130.)

E. Roux, *Harnstoffvermehrung durch Kaffee und Thee.* Durch Genuss von Kaffee und Thee soll die Harnstoffmenge in dem ausgeschiedenen Urin, wie Vf. durch Versuche an sich selbst beobachtete, vermehrt und nicht, wie Andere angaben, vermindert werden. Nachdem er bei regelmässiger Lebensweise etc. die normale Harnstoffmenge in dem täglichen Urin auf 33 Gr. festgestellt hatte, fand er, dass nicht, wie Lehmann und Becquerel angaben, die Harnstoffmenge von der Menge des getrunkenen Wassers resp. ausgeschiedenen Urins abhängig sei. In 944 C.-C. Urin war fast ebenso viel Harnstoff vorhanden, als in 2155 C.-C., nämlich 32,05; 31,33 Grm.

	Harnstoff.	Chlor.
Vom 14.—18. Mai enthielt sein Urin täglich	36,18 Grm.	4,04 Grm.
Den 18. Mai beim Genuss von Kaffee	41,05 „	6,02 „
Vom 16.—18. Juni ohne Thee	33,76 „	5,15 „
Den 18. Juni beim Genuss von Thee	37,04 „	7,00 „

Bemerkenswerth ist, dass nur an dem ersten Tage, wo der Kaffee oder Thee getrunken wurde, die Harnstoffmenge beträchtlich zugenommen hatte. Später nahm dieselbe wieder ab, so dass trotz Kaffee und Thee nach einiger Zeit nur die normale Menge ausgeschieden wurde. Ob im Anfange diese Getränke die Fortschaffung des in den Geweben gebildeten Harnstoffs, durch vorübergehende Eigenschaften, bewirken, und wenn einmal diese innerliche Abwaschung bewirkt ist, die normale Ausscheidung des weiteren Genusses von Kaffee und Thee hergestellt ist, oder ob sich der Organismus an diese Getränke dann gewöhnt hat, wird Vf. durch weitere Versuche festzustellen suchen. (C. r. 77. 365; Arch. Pharm. [3]. 4. 176.)

F. A. Flückiger, Einige *Bedenken in Betreff der Pharmacopoea Germanica.* (Arch. Pharm. [3]. 4. 97.)

7. Analytische Chemie.

E. Bohlig, *Massanalyse der Schwefelsäure und des Chlors* zum Zwecke einer quantitativen Prüfung der Pottasche. Das Princip dieser Methode ist folgendes: Die schwefels. Alkalien setzen sich in Berührung mit kohlens Baryt bekanntlich nur theilweise um in Bariumsulphat und Alkalicarbonat. Bei Gegenwart von Kohlensäure indess ist diese Umsetzung vollständig und geht noch bei Temperaturen bis zu 50—60° C. vor sich, ohne dass grössere Mengen Baryt in Lösung gehen, wie es bei gewöhnlicher Temperatur der Fall sein würde. Nach der Einwirkung der Kohlensäure auf das Gemisch von Sulphat und

Bariumcarbonat hat man also das an Schwefelsäure gebunden gewesene Alkalium mehr als doppelt kohlens. Salz in Lösung und bestimmt solches, nach geeigneter Entfernung des mitgelösten Baryts, mittels einer Normalsäure, um sofort den Gehalt an Schwefelsäure und Alkalisulphat aufs Schärfste zu kennen. Ferner: Die Chlorüre der Alkalimetalle, mit Ausnahme des Ammons, setzen sich bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht mit kohlens. Silberoxyd um, so dass nach kurzer Digestion alles Chlor gefällt und das an dasselbe gebunden gewesene Alkali sich nunmehr als kohlens. Salz vorfindet und mittels der Normalsäure aufs Schärfste bestimmt wird. Diese Umsetzung geht besonders gut vor sich in verdünnten Lösungen von kohlens. Kali oder Natron, indem die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung alsbald klar filtrirbar ist. Die angegebene Bestimmnng der SO_3 und des Cl ist nach vorheriger Entfernung von etwa gegenwärtigen Schwermetallen, sowie von Oxalsäure, ferner PO_5, in grösseren Mengen überall anwendbar, doch hat sich Vf. von dem praktischen Nutzen vorzugsweise bei der quantitativen Analyse der Pottasche, Soda, sowie der Stassfurter Kali-Natron-Gemenge durch zahlreiche Versuche überzeugt. (Arch. Pharm. [3]. **4**. 122.)

Richter u. **Hübner**, Vergleichung der amerikanischen *Silbertiegelprobe* mit der *Ansiedeprobe*. Die Tiegelprobe wird in der Münze zu Guanaxuato in folgender Weise ausgeführt: man mengt eine Einheit Erz von 320 Gran = 20,733 Grm. (1 Grm. = 15,434 Gran) mit 66 Gran Glätte, 66 Gran kohlens. Natron u. 3 Gran Kohle, thut das Gemenge in einen Thontiegel von 45 Mmtr. oberem und 30 Mmtr. unterem Durchmesser bei 145 Mmtr. innerer und 165 Mmtr. äusserer Höhe, giebt 20 Gran Kochsalz darüber, setzt bis 40 Stück beschickter Tiegel in einen Windofen, dessen Rost 0,10 bis 0,15 Mtr. hoch mit glühenden Holzkohlen bedeckt ist, so ein, dass sämmtliche Tiegel auf letzteren zu stehen kommen, aber nicht von Kohlen umgeben sind. Die Proben schmelzen bei geöffnetem Windofendeckel langsam ein, worauf man einige Kohlen zugiebt, den Deckel schliesst, $^1/_2$ Stunde lang schmilst, dann die Probe behufs des Erkaltens herausnimmt. Um den Silbergehalt der Glätte in Abzug bringen zu können, hat man 65 Gran derselben für sich reducirt und treibt das erfolgende Bleikorn mit durchschnittlich 0,002 p. c. Silber, sowie dasjenige von der Hauptprobe auf einer Kapelle bei höherer Temperatnr, so dass keine Federglätte entsteht, als in Freiberg und Clausthal ab. Die Temperatur wird durch Einsetzen kalter Scherben nicht regulirt und bleibt die Muffelmündung von eingelegten Kohlen frei. (Auf der Grube Mellado besteht die Probebeschickung aus 16 Gran Erz, 48 Gran Glätte, 60 Gran kohlens. Natron und 16—20 Gran Kohlenpulver; letzteres bleibt bei viel Schwefelkies weg.)

Die Proberesultate waren bei reicheren (a) und ärmeren bleiischen Erzen (b und c) folgende:

	a.	b.	c.
Tiegelprobe	4,60 p. c. 4,36 „	0,100 p. c	0,156 p. c.
Ansiedeprobe	4,51 „	0,112 „	0,160 „
Löthrohrprobe	4,55 „	— „	— „

Hieraus ergiebt sich, dass die amerikanische Probe nicht genauer ist, als die Ansiedeprobe und ersterer noch die auf das Proberesultat günstig wirkende Verwendung grösserer Probemengen zu Gute kommt. (Ztschr. f. B.-, H.- u. Salinenw. **21**. 118.)

Die Redaction der B.- u. Hüttenm. Ztg. bemerkt hierzu: Bei Untersuchung gold- und silberhaltiger Abgänge von Fournet (B.- u. Hüttenm. Ztg. **26**. 102) hat die Ansiedeprobe mehr ausgebracht als die Tiegelprobe. Nach Arents (ebendas. 85) ist die Tiegelprobe für ärmere Golderze, welche im Wesentlichen Quarz u Eisenoxyd, aber keine Schwefelmetalle in merklicher Menge enthalten, der Ansiedeprobe vorzuziehen, nicht wegen grösserer Genauigkeit, sondern weil sie minder umständlich und billiger ist; sind die Erze reich an Gold oder enthalten sie viel Kupfer, so ist, sowie auch für alle geschwefelten Gold- und Silbererze, die Ansiedeprobe vorzuziehen. — Auf den Hüttenwerken der Sierra Almagrera in Spanien wird die Tiegelprobe für Silbererze ausgeführt (a. a. O. **27**. 24.). (B.- u. Hüttenm. Ztg. **33**. 68.)

E. Mylius, *Zweckmässiger Bürettenverschluss*. Für die Büretten von Mohr hat man bekanntlich verschiedene Verschlussvorrichtungen, welche alle auf eine Modification des Mohr'schen Quetschhahns hinauslaufen. Ein anderer äusserst zweckmässiger und einfacher Verschluss, dessen Erfinder leider unbekannt ist, hat sich neuerdings durch Privatmittheilungen verbreitet und findet allgemeine Anerkennung. Steckt man in das Kautschukrohr einer Mohr'schen Quetschhahnbürette zwischen die Bürette und das gläserne Ausflussrohr ein etwa 1 Cm. langes, an beiden Enden rundgeschmolzenes Stück Glasstab von der Dicke des Ausflussrohres, so ist begreiflich die Bürette geschlossen und in ihr enthaltene Flüssigkeit vermag nicht auszufliessen. Durch einen gelinden Druck mit Daumen und Zeigefinger an einer Seite des Kautschukschlauches ist es nun leicht, eine Falte zu bilden, in welcher die Flüssigkeit herabrinnen und sehr sicher tropfenweise herausgelassen werden kann. Durch diese Vorrichtung werden alle Uebelstände, welche die Quetschhähne mit sich bringen,

wie Verlust der Elasticität derselben, Zusammenkleben des Kautschuckschlauches etc., vollkommen vermieden. (Arch. Pharm. [3] **4**. 151.)

8. Technische Chemie.

J. T. P. Chandelon, Condensation der in chemischen Fabriken Belgiens entwickelten schädlichen Gase (*salpetrige Säure, schweflige Säure, Salzsäure*). (B.- u. Hüttenm. Ztg. **33**. 69.)

Production *der Bergwerke und Salzgewinnung* aus wässeriger Lösung (Salinen) im Preussischen Staate im J. 1872. (Ztschr. f. B.-, H.- u. Salinenw. **21**. 21.)

G. Ringel, Ueber die *Grösse der Hohofengichten*. Vf. hat in einer Abhandlung über *Coaksanwendung beim Hohofenbetriebe* in der Kärnthner Zeitschrift 1873, 266 durch Zahlen nachgewiesen, dass kleinere Gichten vortheilhafter sind als grosse. Unter sonst gleichen Umständen, namentlich bei derselben Production, würde in einem gegebenen Falle eine kleine Gicht um drei Stunden länger im Ofen bleiben, als eine grosse, also der reducirenden Wirkung der Gase länger ausgesetzt sein, während der Wechsel der Gichten vor den Formen ein über doppelt rascherer ist, wodurch die Temperatur der über der Schmelzzone liegenden Kohlungs- und Reductionszone verringert wird, was für eine vollkommenere Vorbereitung zweckmässig. Ausserdem haben kleinere Gichten noch folgende Vortheile: a. durch die absolut geringere Höhe der Erzsäulen wird die Wirkung des reducirenden aufsteigenden Gasstromes eine intensivere, als bei vergrössertem Volum der Erzsäule. b. Beim raschen Wechsel der Gichten und der dadurch verringerten Temperaturentwickelung in den oberen Ofenzonen wird ein Hängenbleiben der Gichten durch Anschmelzen von Gewölben an der Rast verhindert. c. Die Ausnutzung des Brennmaterials ist eine vollständigere, indem durch grössere Vertheilung derselben dem Gebläsewinde mehr Oberfläche dargeboten wird. d. Durch die innigere Mengung des Brennstoffes mit der Beschickung kommen die in der Brennstoffasche enthaltenen schädlichen Bestandtheile rasch mit solchen Stoffen in Berührung, die deren ungünstigen Einfluss auf das Product aufheben sollen. e. Da der raschere Gichtwechsel das Aufsteigen der höheren Temperatur in die über der Schmelzzone gelegenen Ofenpartien verhindert, so wird auch der schädliche Einfluss des aus dem Brennstoff entweichenden Schwefels dadurch vermindert, dass derselbe beim Passiren der oberen Erzschichten schon hinreichend gekohltes Eisen trifft und somit nur in gewissem Grade entkohlen kann, ohne vollständig den Kohlenstoff zu substituiren, wie dies bei schwach gekohltem Eisen möglich wäre. f. Bei verminderter Temperatur des oberen Gestelles wird der Reduction des Siliciums entgegengewirkt.

In der Wahl der grossen Gichten, insbesondere der Brennmaterialgichten liegt ein Cardinalfehler, welcher trotz der angeblich werthvollen Vergrösserung der Hitze des Ofens bei grossen Brennmaterialchargen gerade deshalb den meisten Einfluss auf die Erzielung ungenügender Resultate hat. Wählt man im Allgemeinen die Gichtsätze für Coaks, wie sie ein rationeller Hohofenbetrieb in der Praxis vielfach gegeben hat, zu 17—20 Ctr., so kann man sich leicht überzeugen, dass die Resultate bei Weitem entsprechendere sind, als jene, welche bei Coaksgichten von doppelt so grossem Gewichte erhalten werden.

Häufig wählt man zur Basis der Berechnung des Volumens der Brennmaterialgicht den weitesten Querschnitt des Ofens, d. i. den Kohlensack, und verlangt, dass die Höhe der Brennstoffgicht im Kohlensack nach deren Ausbreitung auf diesen Querschnitt noch so gross sei (nach einigen Metallurgen noch immer ca. 4 Zoll hoch), dass ein Durchrollen der nächsten Erzgichten vermieden werde, wodurch in den unteren Partien Alles zu sehr untereinander käme. Es giebt diese Bestimmung der Grösse der Brennmaterialgicht nach dem Querschnitte des Kohlensackes ein um so unsichreres Resultat, als die verschiedene Dichtigkeit der Coaks niemals ein Aufgeben nach dem Volum gestattet, sondern stets nach dem Gewicht. Das Aufgeben nach Volumen des Brennmateriales ist, obgleich noch hier und da gebräuchlich, doch absolut verwerflich.

Wie bereits bemerkt, wirken kleinere Gichten auf eine höhere Kohlung des Eisens und dadurch auf eine schwierigere Aufnahme von Schwefel aus der Brennmaterialasche hin. In ähnlicher Weise wirken Kalkzuschläge, sie machen die Beschickung strengflüssiger, verlangsamen den Niedergang der Gichten, die Kohlung wird höher und die Schwefelaufnahme abseiten des Roheisens geringer. Eine solche höhere Kohlung muss namentlich bei schwefelreicherem Brennmaterial angestrebt werden, da erfahrungsmässig um so mehr Schwefel aus der Brennmaterialasche vor der Form vom Eisen aufgenommen wird, je weniger Kohlenstoff dasselbe enthält. (B.- u. Hüttenm. Ztg. **33**. 62.)

W. Hupfeld, Die Ausdehnung der *Bessemer- und Martin-Stahl-Fabrication in Deutschland*. Kein Zweig der Eisenindustrie hat im Zollvereine gerade in den letzten Jahren so an Ausdehnung gewonnen wie Massenstahlfabrication. Jahrelang verhielt man sich dort gegen die neuen Gussstahlmethoden ablehnend und hielt insbesondere für die Schienenfabrication den Puddelstahl für das allein vertrauenswürdige Material. Erst die letzten Jahre haben in den Ansichten der Consumenten einen Umschwung herbeigeführt und die grosse Nachfrage nach Beendigung des französischen Krieges hat zur Gründung zahlreicher neuer

Stahlwerke Veranlassung gegeben, die schon jetzt. und mehr noch nach Vollendung der im Bau befindlichen Etablissements, eine ganz kolossale Productionsfähigkeit haben, für die es schwer sein dürfte, im Inlande genügenden Absatz zu finden. Naturgemäss sind die meisten und grossartigsten Werke im rheinisch-westphälischen Kohlenreviere entstanden, finden sich aber vereinzelt auch in anderen Industriebezirken.

Die Achillesferse der deutschen Bessemerstahl-Industrie war bisher die Abhängigkeit von dem Bezuge des englischen Roheisens, welches noch vor kurzer Zeit als unentbehrlich angesehen wurde und dem in Deutschland nur die Georgs-Marienhütte Concurrenz machte, da das Hörder Bessemer-Roheisen nicht auf den Markt kam. In der Befreiung von dieser Abhängigkeit hat nun in jüngster Zeit die deutsche Industrie grosse Fortschritte gemacht und dürfte in nicht zu ferner Zeit in Bezug auf das Rohmaterial auf eigenen Füssen stehen. In dieser Beziehung haben besonders Krupp, Hörde, Bochumer Gussstahlfabrik, Dortmunder Union, Phönix, Gutehoffnungshütte, aber auch die bayrische Maxhütte und die Königin-Marienhütte kein Opfer gescheut, um sich passende Erze für die Erzeugnisse von Bessemer-Roheisen in eigenen Hohöfen zu sichern, und sich dabei nicht nur auf Deutschland beschränkt, sondern ihren Bezugskreis auf Spanien, Algier und Schweden ausgedehnt. Auffallend ist dabei, dass von oberschlesischer Seite, besonders für die vorhandene Anlage in Königshütte, bisher keinerlei Versuche mit dem Bezuge oberungarischer Erze gemacht wurden, auf die im Augenblick auf den Werken des Erzherzog Albrecht eine Bessemeranlage gebaut wird.

Abgesehen von einigen unbedeutenden Holzkohlen-Hohöfen in Thüringen und der Eifel, sowie kleinerer Quantitäten, die man im Siegener Land bei mangelnden Spiegeleisen-Bestellungen ab und zu erzeugt, erblasen im Augenblick ausschliesslich Bessemereisen:

2 Hohöfen der bayrischen Maxhütte aus Spath- und Brauneisensteinen des thüringer Zechsteines und der Grauwacke zu Eichicht,
1 Hohofen der Königin-Marienhütte bei Zwickau aus Spath- und Brauneisensteinen bei Gera,
1 Hohofen der sächsischen Eisenindustrie-Gesellschaft bei Pirna aus Magneteisensteinen bei Berggieshübel,
5 Oefen der Georgs-Marienhütte bei Osnabrück aus mulmigen, aber sehr reinen und manganreichen Brauneisensteinen der Grube Hüggel,
3 Oefen des Hörder Vereines aus siegener, nassauer und eifeler Erzen,
2 Oefen der Dortmunder Union zu Dortmund aus spanischen, algierischen, siegener und nassauer Erzen,
2 Oefen der Gutehoffnungshütte bei Oberhausen,
1 Ofen der Phönixhütte zu Lahr bei Ruhrort,
3 Oefen der Krupp'schen Johannishütte bei Duisburg, ebenfalls mit spanischen, algierischen und nassauer Eisensteinen.

Im Bau sind eine ganze Reihe Hohöfen; so zwei zu Bochum, einer in Dortmund, mehrere auf der Krupp'schen Johannishütte und an anderen Orten. Rechnet man für jeden Hohofen eine Jahreserzeugung von 125000 bis 150000 Ctr. Roheisen, so ergiebt das eine augenblickliche Production von $2^1/_2$ bis 3 Mill. Ctr. deutsches Bessemer-Roheisen. Gegenüber der Productionsfähigkeit der vorhandenen Stahlwerke ist dieses Quantum allerdings bei Weitem nicht hinreichend. Es sind nämlich an (im Betrieb oder im Bau befindlichen) Bessemer-Convertern vorhanden: 2 auf der Maxhütte bei Regensburg, 4 auf der Königin-Marienhütte bei Zwickau, 2 auf der Königshütte in Oberschlesien, 4 auf dem Osnabrücker Stahlwerke, 4 auf der Hörder Hermannshütte, 2 bei Hösch in Dortmund, 4 bei der Dortmunder Union in Dortmund und Hattingen, 7 auf der Bochumer Gussstahlfabrik, 2 auf dem neuen Stahlwerk zu Bochum, 18 bei Krupp in Essen, 4 auf der Gutehoffnungshütte bei Oberhausen, 2 bei Phönix in Ruhrort, 6 auf den rheinischen Stahlwerken bei Meiderich, 2 bei Pönsgen u. Giesberg in Düsseldorf, 2 auf „Rothe Erde" bei Aachen, 2 auf der „Steinhauserhütte" in Witten, 2 bei Gebr. Grenanth in Kaiserslautern, 3 bei Dietrich u. Co. in Niederbronn; zusammen 71 Converter. Rechnet man nur 60 im Betrieb und für jeden eine Production von 500 Ctr. pro Tag, so ergiebt dies pro Tag 30000 Ctr. Bessemerstahl oder eine Productionsfähigkeit von 9 Mill. Ctr. pro Jahr. Dazu wären erforderlich $10^1/_2$ bis 11 Mill. Ctr. Roheisen, also nach Abzug der augenblicklichen deutschen Production ein Import von $7^1/_2$ bis 8 Mill. Ctr. ausländischen Bessemereisens. Wollte man dieses mit den vorhandenen Apparaten leicht erreichbare Stahlquantum ausschliesslich auf Schienen verarbeiten, so gäbe das 8 Mill. Ctr. Stahlschienen oder das für 666 Meilen eingleisige Eisenbahn hinreichende Quantum.

Für den gesammten Bessemerstahl wird das Roheisen in Cupolöfen, die meist mit Roots'schen Ventilatoren betrieben werden, umgeschmolzen; für den Spiegeleisen-Zusatz, der natürlich mit der zunehmenden Verwendung manganreichen deutschen Bessemereisens abnimmt, verwendet man kleine Flammöfen. Die Converter haben meist Capacitäten von 100 bis 150 Ctr. und sind nach der englischen Schablone angeordnet, mit hydraulischen Wendevorrichtungen, Gusskrahnen, Ingotskrahnen und halbkreisförmiger Dammgrube. Nur auf Steinhauserhütte und in Dortmund giesst man ohne Gussgrube in auf Wagen

stehende Coquillen, auf ersterem Werk von unten. Von Gebläsemaschinen sieht man meist stehende Zwillingsmaschinen, bei Phönix liegende, durchaus mit verhältnissmässig langsamem Gange, also in grossen Dimensionen ausgeführt.

Der Bessemerstahl wird fast ausschliesslich zu Schienen, Achsen und Tyres verwendet, selten zu Blechen, Handelsstahl oder Gussstücken, letzteres z. B. von Gebr. Grenaffe in Kaiserslautern. Die Art der Behandlung ist eine verschiedene; in den meisten Fällen werden die Blöcke vorgeschmiedet oder, wie in Bochum, vorgewalzt; nur Steinhauserhütte will die kleinen Blöcke direct fertig walzen, ja sogar schon profilirt giessen. Die Schienenstrecken, häufig mit Trio-Vorwalzen sind durchgehends sehr kräftig mit 25" Bundstärke und mit entsprechend kräftiger Maschine versehen, die eine Leistung von 250 bis 400 Stück pro Schicht ermöglichen. Reversirmaschinen für Schienenfertigwalzen sind nicht gebräuchlich, meist wird nach der auch für Eisenbahnschienen gewohnten Weise mit Wagen und Häckler gearbeitet.

Tyres schneidet man aus grossen Blöcken, setzt aus diesen unter dem Hammer Scheiben von 10 bis 15" Höhe ab, die kalt abgebrochen, dann gelocht und unter stehenden Kopfwalzwerken fertig gemacht werden. Die Achsen schmiedet man meistens unter dem Hammer im Gesenke vollkommen fertig; überhaupt spielt das Schmieden eine viel grössere Rolle als in Innerösterreich und wird durch die geringere Stahlqualität bedingt.

Die Bessemerabfälle (Schienenenden etc.) werden entweder zu geringerer Walzwaare verarbeitet oder in einen Converter eingesetzt oder endlich als Material für Martinstahl verwendet. Das auf Steinhauserhütte übliche Einhängen von Stahlschienenenden oder auch von Eisenschienenenden in die Coquillen hat weder als Verwendung von Stahlschienenabfällen, noch als Qualitätsverbesserung durch Einschweissen eines zähen Kernes bisher auf anderen Werken Nachahmung gefunden.

Auch der Martinprocess (Siemens-Martinprocess, Flammofen-Flussstahlerzeugung) macht in Bezug auf Quantität der Erzeugung grosse Fortschritte. Ausser dem Borsigwerke in Biskupitz mit 8 Oefen sind in Rheinland-Westphalen zu erwähnen: Dortmunder Union mit 14 Oefen zu Steele, Krupp mit angeblich 12 Oefen, Phönix mit 3 Oefen, Grafenberger Gussstahlfabrik bei Düsseldorf mit 3 Oefen, endlich Falkenroth, Kocher u. Co. in Haspe. Die Bochumer Gussstahlfabrik hat eine grossartige Anlage im Baue und vermuthlich die ersten Oefen schon im Betriebe. Insgesammt mögen 50 Oefen im currenten Betriebe sein, die eine tägliche Productionsfähigkeit von ca. 4000 Ctr. haben, wenn man nur den dritten Theil im täglichen Gange und pro Ofen 200 Ctr. Stahl rechnet. Es sind alle Modificationen dieses Processes in Anwendung. Verwerthung von Stahlabfällen, Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen und Roheisen (Scrap-Process) und endlich Zusatz von Eisensteinen, theils nach der Siemens'schen Methode à la Landore (Siemens Oreprocess), theils mit Zuhilfenahme des Rotators zur directen Schmiedeeisenerzeugung aus Erzen. Letztere Modification, nämlich Zusatz von reducirtem Eisenschwamme an Stelle der Erze, ist bekanntlich in grösserem Maassstabe bei Vickers u. Sons in Sheffield in Betrieb und unter Anderem auch von der Dortmunder Union in Steele ausgeführt. Es ist dies das Material, aus dem die Achsen, Schienen und Tyres hergestellt sind, die auf der Siemens'schen Ausstellung figurirten und von Vielen fälschlich für Producte directer Stahlherstellung aus Erzen gehalten wurden.

Im Allgemeinen betrachtet man den Martinstahl als eine Mittelstufe zwischen Bessemer- und Tiegelgussstahl u. verwendet ihn insbesondere zu Façonguss, wozu er seiner grösseren Dichtigkeit halber sich besser eignet als Bessemerstahl. In dieser Richtung scheint dem Martinstahle noch ein grosses Feld offen zu liegen, da er einestheils für gröbere Artikel den theuren Tiegelguss verdrängen, anderentheils für alle Gussstücke, von denen man grössere Härte verbunden mit Zähigkeit verlangt, wie z. B. Krauseln, Walzen, Spindeln etc., mit grossem Vortheile das Gusseisen ersetzen kann. (Ztschr. d. Berg- u. Hüttenm.-Ver. für Kärnthen; D. Ind.-Ztg. 1874. 52.)

Lasserre, Ueber das *Puddeln im Danksofen*. Der Danksofen besteht aus drei verschiedenen Theilen: dem Herde, der Rotirtrommel und dem beweglichen Ofentheile. Der Rost ist 0,9 Mtr. breit und 1,2 Mtr. lang; der Aschenfall ist verschlossen und die zur Verbrennung erforderliche Luft wird von einem Ventilator durch eine 0,2 Mtr. weite Röhre geliefert, die unter dem Roste einmündet, und durch 2 Reihen von 9 kleinen Düsen von 0,027 Mtr. Weite, von denen die eine 0,42 Mtr. und die andere 0,375 Mtr. über den Roststäben sich befindet. Die Feuerbrücke erhebt sich 0,425 Mtr. über den Rost. Die Rotationstrommel, cylindrisch im mittleren Theile und abgestumpft conisch an den Enden, besitzt in der Mitte 1,65 Mtr. Durchmesser und 1 Mtr. an jeder Mündung, ihre ganze Länge ist 1,2 Mtr. u. diejenige des Cylinders 0,85 Mtr. Die Rotationstrommel wird durch eine Zwillingsmaschine bewegt, deren Kolben 0,2 Mtr. Durchmesser und 0,3 Mtr. Hub besitzt; sie macht ungefähr 18½ Spiele auf eine Umdrehung der Trommel. Die Arbeitsgeräthe bilden eine Aufgabekelle, eine Gabel zum Entleeren, eine dergleichen zum Luppentransporte nach den Quetschen und eine Zange zum Entfernen der gewalzten Luppen. Das Quetschwerk *(squeezer)* besteht aus zwei canelirten Cylindern von 1,2 Mtr. Länge und 0,45 Mtr. Durchmesser, die

in gleichem Niveau liegen und sich nach derselben Richtung drehen, und aus einem gleich langen Daumen *(came)*, der sich über jene in entgegengesetzter Richtung dreht; der Apparat wird durch einen horizontalen Stempelhammer vervollständigt, der die Luppenenden bearbeitet, während sie von den Quetschen gewalzt werden.

Aeusserst wichtig ist die Auskleidung der Rotationstrommel. Sie besteht aus Eisenerz und zwar aus zwei übereinander befindlichen Lagen; die erste bildet ein Gemenge von gepulvertem Erz und Kalk, die andere besteht aus Erzstücken, die in geschmolzene Erzmasse hineingekittet sind. Beide Schichten dürfen keine kieseligen Erze enthalten, die sehr schnell schmelzen würden, und die erstere muss frei von Erzhydraten sein, da das durch die Wärme sich entbindende Wasser die Auskleidung zerreissen könnte. So wird die Auskleidung sehr kostspielig und hat man es deshalb mit anderen Stoffen versucht, besonders mit Schlacken. Man hat die alten Sohlen der Flammöfen, welche sehr kieselige Schlacken liefern, modificirt. Jedoch ist dieses Verfahren noch wenig ausgebreitet und findet sich nur auf einigen Werken in der Nähe von Middlesborough. Die Ofensohle wird hier aus Roheisen gebildet, unter welcher die Luft frei circuliren kann; zum Bedecken der Eisenplatten dient der Rückstand von der Behandlung kupferhaltiger Schwefelkiese auf nassem Wege. Dieses Product, blue billy genannt, enthält 94 p. c. Eisenoxyd und 4 p. c. Kieselsäure; es wird pulverisirt und mit 5—6 p. c. Kalk gemengt.

Ueberall, wo wir die Sohle so herstellen sahen, auf den Britannia-Werken, z. B. bei Hopkins, Gilkes u. Co., zeigte man sich sehr befriedigt; unter anderen Vortheilen führt man verminderten Abfall an. Die Schlacke aus Oefen mit solcher Sohle ist sehr kieselarm und passt ausgezeichnet zur Auskleidung der Danköfen. Die vom Vf. besuchten Oefen in Middlesborough besitzen Auskleidungen halb aus blue billy und halb aus Schlacken. Bei Hopkins, Gilkes u. Co. wohnte er zwei Puddelofenoperationen bei, jedesmal behandelte man 7 Ctr. graues Roheisen Nr. 5; gewöhnlich verarbeitet man 10 Ctr.; aber der damalige schlechte Zustand der Ofenauskleidung zwang zur Verminderung der Charge. Vf. bemerkt ausdrücklich, dass dieser Theil der Hütte sich nicht in regelmässigem Betriebe befand; die Oefen hatten wegen Veränderungen am Quetschwerk eine Zeitlang gestanden. Dennoch gelangen beide Operationen.

Erste Operation. 9h 30′. Man bringt in den Ofen 80 Kilogrm. eines Gemenges zu zu gleichen Theilen aus blue billy und pulverisirter Schlacke; dasselbe wird mit der Eintrageschaufel aufgegeben. — 9h 35′. Die Roheisencharge (354 Kilogrm.) ist auf gleiche Weise aufgegeben; man lässt das Gebläse an u. den Ofen ab und zu eine halbe oder viertel Umdrehung machen, um die Eisenstücke, je nachdem sie sich erhitzt, umzuwenden. — 10h 10′. Das Roheisen ist geschmolzen; man lässt die Oefen 2 Touren pro Minute machen. Mittels einer Giesskanne giesst man 5 Minuten lang Wasser in den Ofen, dann wird die Windmenge vergrössert; die Temperatur, welche abgenommen, kehrt bedeutend erhöht zurück und die durch das Wasser erstarrten Schlacken kommen wieder in Fluss. — 10h 22′. Man hält den Ofen so an, dass das Stichloch sich unmittelbar über dem Eisenbade befindet; dieses Loch wird geöffnet und die über dem Eisen befindliche Schlacke fliesst in ein auf einem kleinen Wagen befindliches Gefäss ab. — 10h 27′. Man schliesst das Abstichloch, vermehrt den Wind wieder und giebt 10 Umdrehungen pro Minute. — 10h 35′. Das Kochen des Bades wird sehr heftig; daselbe steigt fast bis zum Guckloch, welches sich in dem beweglichen Ofentheil befindet. — 10h 40′. Das Eisen ändert sich; man vermindert den Wind und die Umdrehung, welche nur noch 1½ Touren per Minute beträgt. Die Eisenpartikel, übereinanderr rollend, schweissen und bilden eine einzige Luppe. Hierbei hilft ein Arbeiter, indem er mit einer Stange diejenigen Stücke in die Mitte des Ofens zurückstösst, die sich von der Masse abscheiden. — 19h 45. Man nimmt die Luppe aus dem Ofen. Hierzu hebt man den beweglichen Theil auf, fürt die Entleerungsgabel in den Ofen und lässt die Rotationstrommel dann eine halbe Tour machen. Die Luppe, durch diese Bewegung fortgerissen, fällt zwischen die beiden Arme der Gabel und wird aus dem Ofen gezogen.

Operationsdauer 1¼ Stunden.

Der Ofen ist unmittelbar zur Aufnahme einer anderen Charge bereit.

Zweite Operation. 10h 50′. Aufgeben von 80 Kilogrm. blue billy und Schlacke. — 10h 55′. Aufgeben von 354 Kilogrm. Roheisen. — 11h 30′. Gusseisen ist geschmolzen; Wassereingiessens 5 Minuten lang; Wind wird verstärkt. — 10h 43′. Abstich der Schlacke beginnt. — 11h 48′. Ende des Schlackenabstiches; man dreht 10 Mal. — 11h 55′. Man giebt vollen Wind. — 11h 58′. Das Eisen ist gebildet; man dreht 2 Mal und bildet die Luppe. — 12h 5′. Man nimmt die Luppe heraus.

Operationsdauer 1 Stunde 10 Min.

Diese Arbeit kann mit dem Kochpuddeln verglichen werden; die Mischung von blue billy und Schlacke bildet das Reactionsmittel; die langsame Bewegung im Anfange der Operation ersetzt das schwache Durcharbeiten beim Puddelprocess, während die grosse Rotationsgeschwindigkeit am Ende ein sehr heftiges Durcharbeiten repräsentirt; auch die Auskleidung mit Eisenoxyd unterstützt die Affinirreactionen. Die bemerkenswertheste Eigenthümlichkeit bildet aber das Wassereinspritzen; Danks bezweckt damit, die Schlacken

zum Erstarren zu bringen und sie zu zwingen, in das Badinnere zu gelangen, um die Reaction zu heben; auch glaubt er dadurch das Eisen von etwa anwesendem Schwefel zu befreien. Diese Manipulation hat aber den grossen Nachtheil, dass sie den Ofen in dem Moment stark abkühlt, wo er gerade eine hohe Temperatur nöthig hat.

Hat die Luppe den Ofen verlassen, so gelangt sie zum Quetscher. Dem Vf. schien dieser Apparat die Schlacke unvollkommen auszutreiben, wobei aber zu bedenken bleibt, dass derselbe für 500 Kilogrm. schwere Luppen berechnet ist und dass man ihm nur solche von 354 Kilogrm. darbot; die Zusammenpressung konnte nicht genügend erfolgen. Hat die Luppe den Quetscher passirt, so wird sie wieder erhitzt und unter einem Hammer von 5 Tons Gewicht bearbeitet, vollständig gereinigt und dann sofort zu Stäben oder zu Packetdecken für Schienen gewalzt. Das Eisen verhielt sich unter dem Hammer sehr gut, zeigte beim Walzen keine Risse und lieferte sehr schöne Stangen.

Die Quetschen werden nur der Leichtigkeit wegen, mit der sie arbeiten, vorgezogen; die Hammerarbeit wäre vorzuziehen, wenn sie eine 500 Kilogrm. schwere Luppe bequem behandeln könnte.

In England nimmt man an, dass ein Ofen in 12 Stunden 8 Operationen machen kann, wobei 1 Stunde für Erwärmung der Auskleidung inbegriffen ist; nach je 8 Chargen muss das Futter reparirt werden. Ein Ofen kann also in 12 Stunden 4000 Kilogrm. produciren. Diese Production kann aber dadurch bedeutend erhöht werden, dass man das Roheisen schon flüssig aufgiebt, da das Schmelzen desselben 35 Minuten beansprucht. So wird man in 24 Stunden bequem 24 Operationen machen können; die Operation wird 50 Minuten anstatt 75 Minuten dauern, wobei noch 3 Stunden auf 3 Futterreparaturen gerechnet sind. Ein Ofen würde hiernach täglich 12 Tons erzeugen, d. h. 5 Mal so viel, wie ein gewöhnlicher Puddelofen.

In der Nähe von Middlesborough errichtet John A. Jones, einer der englischen Commissaire, eine Hütte mit 12 Oefen, die das Roheisen von 3 Cupoloöfen verarbeiten sollen; man will dabei die Hälfte der Arbeiter ersparen, welche die gewöhnliche Puddelarbeit erfordern würde.

Hierzu bemerkt Vicaire, es sei wahrscheinlich, dass bei Anwendung von flüssigem Roheisen der Operationsgang sich unzweifelhaft ändern und man schwerlich viel Zeit gewinnen werde, weil während der Schmelzung im Danksofen sich schon gewisse Reactionen einstellen, die bereits weit vorgeschritten sind, wenn das Roheisen anfängt, flüssig zu werden. (Bull. de l'ind. minér. 1873. **2**. 591; durch B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 66.)

Production *der Hütten* im Preussischen Staate. (Ztschr. f. Berg-, H.- und Salinenw. **21**. 36.)

Janoyer, Rochussen und **Daelen**, Construction von Bessemerapparaten. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 60.)

C. Künzel, Ueber die *Verarbeitung von Weissblechabfällen*. (B.- u. Hüttenm.-Z. **33**. 57.)

Der Pateraprocess in Mexiko. (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 68.)

S. Friedländer, Ueber das in Irland beim *Rösten des Flachses* angewandte Verfahren. (Ann. d. Landw. **12**. 299; Pol. C.-Bl. **28**. 128.)

James Lee, *Darstellung von Holzstoff auf chemischem Wege*. (Deutsche Ind.-Ztg. 1874. 54.)

L. Wrede, Zur Geschichte der *Rübenzuckerindustrie*. (D.-Ind.-Z. 1874. 85.)

Ricqlès, *Wirkung des Dynamits*. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 66.)

Technisch-chemische Producte *aus dem Steinkohlentheere*. Bildlich nach der Reihenfolge ihres Ursprunges und der relativen Grösse ihres Volumens zu einander dargestellt. (Must.-Z. **23**. 35.)

A. V. Harcourt und **F. W. Fison**, Verfahren zur *Gewinnung von Schwefel und Ammoniaksalz* aus dem zur Reinigung des Leuchtgases benutzten Eisenoxyde. Dieses Verfahren bezieht sich auf die Reinigung des Gases mit Eisenoxyd und unterscheidet sich von dem bisherigen darin, dass das Material während der Regeneration mit einer Lösung von schwefels. Eisenoxyde angefeuchtet, und dass ein Theil der Masse von Zeit zu Zeit in folgender Weise behandelt wird: Zuerst wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, und zwar in einem ähnlichen Apparate, wie er zum Auslaugen der Asche benutzt wird. Die Lösung enthält Ammoniaksalze; sie wird mit einem kleinen Ueberschusse von Schwefelsäure gemischt und giebt beim Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak. Die Masse wird dann (wahrscheinlich nach vorheriger Oxydation an der Luft) mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, welche das Oxyd auflöst und den Schwefel zurücklässt. Diesen Schwefel kann man ohne Weiteres trocknen. Das Eisenoxyd, welches durch diesen Process von seinem Ammoniak und Schwefel befreit wird, geht in schwefels. Eisenoxyd über u. wird als solches wieder in die Reiniger gebracht. Durch Einwirkung des Ammoniaks im Gase wird die Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniak gebunden und das Eisenoxyd wird frei. Um alles Ammoniak, welches sich in den Retorten bildet, durch diesen Process zu gewinnen, wird vorgeschlagen, die Condensationsproducte von der Hydraulik und den Kühlapparaten durch ein Gefäss hindurch zu führen, welches mit Dampf geheizt wird u. durch den oberen

Theil dieses Gefässes einen Strom gereinigten Gases hindurch zu leiten, welcher von da aus nochmals durch die Condensation und die Reiniger geht. (Journ. f. Gasbel. 1873. 549; Pol. C.-Bl. **28**. 136.)

Charbon, Verwendung von *Argand'schen Gasbrennern zur Strassenbeleuchtung.* In Lyon sind neuerdings Versuche gemacht worden, die Strassenbeleuchtung zu verbessern, und es liegt über das Resultat dieser Versuche ein sehr günstiger Bericht des Genannten vor. Früher hatte man Schmetterlingsbrenner mit 140 Lit. stündlichem Consum. Statt deren hat man jetzt einen Argandbrenner (Bengel) mit 30 Löchern, 9 Mm. innerem Luftstrom, Konus von 19 Mm. und Glascylinder von 20 Mm., der auf einem Giroud'schen Rheometer für 120 Lit. Consum befestigt ist, ferner einen runden, inwendig emaillirten Reflector aus Eisenblech in der Höhe der oberen Kante der Seitenscheibe der Laterne. Die Flamme wird durch eine der dazu vorgerichteten Dachscheiben angezündet; der Boden der Laterne ist geschlossen. Der Bericht giebt an, dass bei einer Gasersparniss von 20 Lit. pro Stunde eine Steigerung der Leuchtkraft von 7 auf 11 Kerzen, also mehr als 50 p. c. gewonnen sei. Die Kosten der Installation werden im Ganzen zu 12 Francs 40 Cent. per Laterne angegeben, und schliesslich wird als Ergebniss einer Calculation hingestellt, dass Lyon durch Einführung der neuen Beleuchtung in den 30 Jahren seines Contractes 719,213 Francs sparen würde. Hier sind nun allerdings die Unterhaltungskosten nicht in Anschlag gebracht, welche den eigentlichen Ausschlag geben dürften. Interessant an den Versuchen ist wesentlich die Constatirung der Thatsache, dass es mit dem Giroud'schen Rheometer möglich ist, Argandbrenner zur Strassenbeleuchtung zu verwenden. (J. f. Gasbeleuchtung 1878. 550; Pol. C.-Bl. **28**. 137.)

Ueber die Ursache des Leuchtens der Flamme,

von

W. Stein.

Die Richtigkeit der alten und wohlbegründeten Annahme, dass das Licht unserer Leuchtflammen von glühenden Kohlenstoffmolekülen ausgehe, ist von Frankland bestritten worden, indem er behauptet und zu beweisen sucht, dass Kohlenwasserstoffdämpfe die Ursache des Leuchtens seien. Selbstverständlich muss eine ältere Ansicht aufgegeben und gegen eine neue vertauscht werden, sobald die Unhaltbarkeit der ersteren dargethan und die Richtigkeit der letzteren bewiesen werden kann. Beides ist, wie dem Vf. scheint, noch nicht in genügender Weise geschehen. Derselbe unterzieht deshalb in Folgendem Alles, was für und wider die alte u. neue Ansicht spricht, einer Prüfung. Er bemerkt, dass ihm die Originalabhandlungen Frankland's selbst nicht zugänglich gewesen sind, sondern nur die Bearbeitungen im Polytechn. Journale, im Chemischen und Polytechn. Centralblatte, im Jahresber. der Chemie und in den Ann. de chimie et de phys. Nach diesen Quellen nimmt Frankland an, dass das Leuchten der Flammen von sehr dichten Kohlenwasserstoffdämpfen herrühre, worunter er die des Benzins, Naphtalins etc. versteht.

Zur Begründung seiner Ansicht führt er an:

1. dass der Russ, welcher sich an einem kalten Körper absetzt, wenn derselbe in eine Leuchtflamme gehalten wird, nicht blos aus Kohlenstoff bestehe, sondern auch Wasserstoff enthalte, überhaupt wahrscheinlich weiter nichts sei als „ein Conglomerat der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an dem kalten Körper condensiren."

Hiergegen lässt sich nun zuerst einwenden, dass erfahrungsmässig nicht blos alle schweren Kohlenwasserstoffe, sondern selbst Sumpfgas in höherer Temperatur bei Luftabschluss in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallen. Da nun die Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe das Leuchten der Flammen bewirken sollen, sich unter den hierzu erforderlichen Bedingungen befinden, ehe sie vom Sauerstoffe der Luft erreicht werden, so ist nicht zu bezweifeln, dass sie in dem leuchtenden Theile der Flamme eine Zerlegung in Kohlenstoff und Wasserstoff erfahren müssen.

Ob der ausgeschiedene Kohlenstoff chemisch rein, oder ob er noch gemischt ist mit einem wasserstoffhaltigen Körper, hat wenig zu bedeuten; denn die Hauptfrage, um welche es sich handelt, ist die, ob der „Russ" als Dampf, oder ob er im festen Zustande in der Flamme enthalten ist. Wäre er ein Conglomerat der dichtesten lichtgebenden Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe sich an einem kalten Körper condensiren, dann müsste er, wenn man ihn bei Luftabschluss stark genug erhitzt, wieder Dampfform annehmen. Dies thut er jedoch nicht, wie Jeder finden wird, welcher den Versuch anstellt.

Seine chemische Zusammensetzung ist der Ansicht FRANKLAND's eben so wenig günstig. Voraussichtlich wird sie veränderlich sein nach dem verschiedenen Leuchtmateriale, von welchem er abstammt, aber auch nach der Stelle, von welcher er aus der Flamme entnommen wird. Denn bekanntlich ist die Temperatur der Flammen an verschiedenen Stellen verschieden, und, wie man aus Versuchen von MAGNUS weiss, scheidet sich aus den schweren Kohlenwasserstoffen bei weniger hohen Temperaturen neben dem Kohlenstoffe noch ein wasserstoffhaltiges theerartiges Product ab. Der Russ, von welchem der Vf. unten die Analyse anführt, wurde aus der Gasflamme eines Schlitzbrenners auf die Weise gesammelt, dass man den Boden eines mit Wasser gefüllten silbernen Kesselchens 2—3 Mmtr. tief in die Flamme einsenkte. Benzin entzog ihm Spuren eines festen gelben Körpers, der seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte. Alkohol, alkoholische Kalilösung u. verdünnte Schwefelsäure nahmen nichts daraus auf. Nachdem er sorgfältig u. lange mit kochendem Wasser ausgewaschen u. bei 130° C. getrocknet war, lieferten 0,206

Kohlensäure	0,6985
Wasser	0,0195
Asche	0,0020.

Dies beträgt für 100 Thle.

	aschenhaltige	aschenfreie Subst.
Kohlenstoff	96,446	97,390
Wasserstoff	1,051	1,061
Asche	0,970	—
Sauerstoff	1,533	1,549.

Den Gehalt an Sauerstoff glaubt Vf. auf hartnäckig noch bei 130° zurückgehaltenes Wasser zurückführen zu müssen. Rechnet man dieses ab, so bestehen 100 Thle. wasser- und aschenfreie Substanz aus

Kohlenstoff	99,095
Wasserstoff	0,905.

Diese Analyse bestätigt demgemäss die auf das bekannte Verhalten der Kohlenwasserstoffe in der Hitze gegründete Voraussetzung von der chemischen Beschaffenheit des Flammenrusses.

2. „Wie könnte eine Leuchtflamme so durchsichtig sein, wie sie ist, wenn sie mit festen Kohlenpartikeln angefüllt wäre?" fragt FRANKLAND. Was diese Frage anlangt, so muss allerdings zugegeben werden, dass man im Stande ist, eine hinter die Flamme eines Schlitzbrenners gehaltene Schrift durch die Flamme hindurch zu lesen; man wird jedoch leicht gewahr werden, dass die Flamme im unteren, nicht leuchtenden Theile durchsichtiger ist als im leuchtenden Theile. Schwieriger wird das Lesen durch eine Gasflamme von grösserer Schichtdicke und unmöglich durch die Flamme einer Kerze oder eines Petroleum-Flachbrenners. Ist, wie hieraus hervorgeht, die Durchsichtigkeit der Flammen nur sehr beschränkt, so kann man andererseits dieselbe Schrift auch durch Medien hindurch lesen, von denen man mit Sicherheit weiss, dass sie mit festen Theilen erfüllt sind, z. B. durch einen Streifen

Opalglas, durch geöltes Papier und geölte Leinwand. Die Durchsichtigkeit der Leuchtflammen kann hiernach unmöglich als Beweis gegen das Vorhandensein von festen Kohlenmolekülen dienen.

3. Um die weitere Frage FRANKLAND's: „wie könnte es für photometrische Messungen gleichgültig sein, ob man eine Flamme auf die flache oder auf die schmale Seite einstellt, wenn es die festen Kohlenpartikeln wären, welche das Licht geben?" zu verstehen, muss man sich an eine Beobachtung ARAGO's erinnern, durch welche sie veranlasst ist. Man wollte in Paris wissen, welche Stellung die Strassenflammen erhalten müssten, um zugleich mit den Trottoirs auch die Strassen selbst am besten zu erhellen. ARAGO stellte photometrische Versuche an und fand, dass die schmale Seite eben so viel Licht ausströmte als die flache (breite) Seite. Dieses Ergebniss erregte allgemeines Erstaunen, weil man voraussetzte, dass eine Flamme nur von ihrer Oberfläche aus Licht ausstrahle, indem das Licht der zurückliegenden Schichten von den Kohlentheilchen der Oberflächenschicht zurückgehalten oder absorbirt werde. Es ist indessen nicht schwer einzusehen, dass eine solche Annahme nur einer missverständlichen Auffassung des Vorganges entspringen kann. Ein Körper kann das auf ihn fallende Licht eines anderen nur dann schwächen oder aufhalten, wenn er selbst gar nicht oder in geringerem Grade leuchtet als dieser. Leuchten beide gleich stark, so summiren sich die Wirkungen beider. Zwei hinter einander liegende Kohlenmoleküle, von denen das eine ebenso viel Licht ausstrahlt als das andere, können sich daher unmöglich gegenseitig schwächen; ihre Schwingungen müssen sich im Gegentheile verhalten wie zwei Wellen von gleicher Amplitude und Geschwindigkeit, die entweder auf einander folgen, oder so zusammentreffen, dass Berg und Thal sich verdoppeln. Die Lichtstärke einer Flamme muss demnach auf der schmalen Seite ebenso gross sein, wie auf der breiten, weil in beiden Lagen die Zahl der lichtstrahlenden Kohlenmoleküle gleich gross ist. Das Licht erscheint aber dem Auge auf der schmalen Seite dichter als auf der breiten, weil es durch eine grössere Zahl hinter einander schwingender Moleküle erzeugt ist.

4. Um darzuthun, dass seine Ansicht vom Leuchten der Dämpfe nicht ohne Beispiele sei, weist FRANKLAND endlich auf die Lichtentwickelungen hin, welche beim Verbrennen von Arsen, Phosphor und Schwefelkohlenstoff in Sauerstoffgas bei gewöhnlichem und von Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas bei höherem Drucke stattfinden, da in diesen Fällen die Mitwirkung fester Theilchen gar nicht in Frage kommen könne.

So wissenschaftlich werthvoll und interessant dies Alles an sich auch ist, so wenig wird damit bewiesen, dass der Vorgang in unseren Leuchtflammen ein analoger sein müsse, da die feststehende Thatsache, dass feste Körper vorzugsweise geeignet sind, lichtstrahlend zu werden, dadurch nicht alterirt wird, und bis jetzt nur ein fester Körper nachgewiesen worden ist, dem man das Leuchten dieser Flammen zuschreiben könnte.

Wenn man daher alles Vorangeführte erwägt, so wird man zu keinem anderen Schlusse kommen können, als dass das Licht unserer Leuchtflammen von glühenden Kohlenmolekülen ausgeht, und daher die bisherige Ansicht noch beizubehalten ist.

FRANKLAND's Versuche haben übrigens für die Genesis des Lichtes einen bleibenden Werth, und es mag darum gestattet sein, über die Erzeugung von Licht aus Wärme zum Schlusse noch Einiges anzuführen.

Zur künstlichen Erzeugung von Licht wird erfahrungsmässig vor allen Dingen eine höhere Temperatur erfordert. Temperatur ist aber derjenige Antheil der Gesammtwärme eines Körpers, welcher auf die Umgebung wirkt, d. h. der Ueberschuss von Atombewegung, welche nicht zu innerer Arbeit verbraucht worden ist. Eine hohe Temperatur bedeutet also einen grossen Ueberschuss solcher Bewegung und dies ist wiederum gleichbedeutend mit einer grösseren Anzahl von Schwingungen in der Zeiteinheit. In der That unterscheidet sich auch Lichtbewegung von Wärmebewe-

gung wesentlich durch Regelmässigkeit (Rhythmus) und grössere Schnelligkeit. Die Wärmebewegung geht also voraussichtlich dann in die Lichtbewegung über, wenn sie mindestens die niedrigste Schwingungszahl für das Licht, d. i. die des rothen Lichtes erreicht hat. Nimmt bei weiterer Steigerung der Temperatur bis zum höchsten erreichbaren Punkte die Schnelligkeit der Bewegung mehr und mehr zu, so tritt neben dem rothen zuerst gelbes Licht auf, mit dem ersteren Orange bildend. Später gesellt sich dazu blaues Licht, was jedoch in den gewöhnlichen Fällen durch das vorhandene Roth und Gelb zur Bildung von Weiss verwendet wird und nur in ganz aussergewöhnlich hohen Hitzegraden vorherrscht, wie DEVILLE beobachtet hat. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen entsteht immer nur ein mehr oder weniger Weiss enthaltendes gelbes oder rothgelbes Licht. Je mehr Weiss es enthält, um so grösser ist seine Lichtwirkung, und da das Weiss nur erst bei den höchsten Temperaturen gebildet wird, so ist es klar, dass die Temperatur einer Leuchtflamme nicht blos nebenbei von Einfluss auf ihr Leuchtvermögen ist, sondern einen Hauptfactor desselben bildet.

Der zweite Factor ist der ausgeschiedene Kohlenstoff, von dessen Molekülen das Licht ausgestrahlt wird. Die Leuchtkraft zweier Flammen von gleicher Temperatur ist daher proportional der Anzahl ihrer Kohlenmoleküle, und Leuchtkraft im Allgemeinen gleich dem Producte aus strahlenden Molekülen und Temperatur, wobei für Beleuchtungszwecke vorausgesetzt wird, dass die letztere mindestens 1000°C. beträgt.

Die oben angeführten Erscheinungen des Leuchtens lassen sich leicht an festen Körpern beobachten, wenn man dieselben allmälig erhitzt. An Gasen zeigen sie sich nicht, so lange dieselben sich ungehindert ausdehnen können. Man würde jedoch irren, wollte man dieses negative Verhalten allein dem Umstande zuschreiben, dass durch die ungehinderte Ausdehnung die Hauptmenge der zugeführten oder erzeugten Wärme in Kraft umgesetzt werde. Dem widerspricht die hohe Temperatur, welche u. a. die nichtleuchtende Knallgasflamme besitzt. Auch findet man, dass ein Platindraht in jeder beliebigen nicht leuchtenden Flamme, selbst in der des Leuchtgases, welche durch Stickstoff entleuchtet worden ist, zum Glühen kommt, dass demnach die zur Umwandlung von Wärme in Licht erforderliche Temperatur vorhanden ist.

Darf man hieraus schliessen, dass die Atome der Gase in Lichtschwingungen versetzt werden können, ohne zu leuchten, d. h. Licht auszustrahlen, so giebt es Körper, welche das Licht leiten, und solche, welche Licht ausstrahlen, analog, wie es Elektricitätsleiter und idioelektrische Körper giebt.

Eine Erklärung dieser Verschiedenheit bietet sich dar, wenn das Licht eine Atombewegung ist. Seine Wirkung auf das Auge ist dann das Product aus Masse und Geschwindigkeit.

In einem gegebenen Raume befindet sich nun eine viel grössere Anzahl von schwingenden Atomen, wenn er mit fester Materie, als wenn er mit einem Gase erfüllt ist. Die Lichtwellen fester Körper müssen daher viel dichter sein, als die von Gasen, und folglich eine intensivere Wirkung auf den Sehnerv ausüben. Die „Lichtleiter" unterscheiden sich also von den „Lichtstrahlern" durch die geringere Dichtheit ihrer Lichtwellen; deshalb können sie, wie Vf. bei einer anderen Gelegenheit es ausdrückte, unter gewöhnlichen Umständen keine „optischen Moleküle" bilden. Wie mächtig aber die Verdichtung der Lichtwellen auf das Auge wirkt, das zeigt uns deutlich die Wirkung der Sammellinsen. Das Minimum der Dichtheit, welches ein Körper besitzen muss, damit er noch fähig sei, lichtstrahlend zu werden, d. h. dem Auge als Lichtquelle zu erscheinen, ist zur Zeit unbekannt; doch sieht man, wenn die hier entwickelte Ansicht richtig ist, die Möglichkeit ein, dass auch Dämpfe und verdichtete Gase diesen Zustand annehmen können, wie es FRANKLAND zu beweisen versucht hat. Die Resultate von seinen Versuchen würden selbst zur Er-

kenntniss jener untersten Dichtheitsgrenze die Unterlage abgeben können, wenn es nicht mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, ja unmöglich wäre, derartige Versuche so anzustellen, dass jeder Zweifel über die Mitwirkung fester Stoffe ausgeschlossen wäre. (Pol. C.-Bl. **28**. 40.)

Kleine Mittheilungen.

Zweckmässigste Darstellung der Rosolsäure, von R. Böttger. Diese mit dem Phenol leicht auszuführende Darstellungsweise beruht auf einer früheren Beobachtung von Kolbe. Man erhitzt in einer Glasretorte $1^1/_2$ Theil Phenol, 1 Theil Oxalsäure und 2 Thle. conc. Schwefels ca. 3 bis 4 Stunden auf 140—150°C., giesst die heisse dickflüssige, dunkel-schwarzbraun aussehende Masse hierauf in eine grosse Menge heissen Wassers und erhält dieses so lange im Sieden, bis kein Kreosotgeruch mehr wahrzunehmen ist. Die im Wasser unlösliche Rosolsäure scheidet sich in der Kälte in Gestalt eines dunkelbraunen spröden Harzes ab, sieht im gepulverten Zustande schön orangefarben aus, löst sich leicht in Alkohol und erzeugt, mit etwas Kali oder Natron versetzt, prachtvoll rothe Flüssigkeiten, die beim Kochen einer Auflösung von Bittersalz einen schönen rothen, dem Carmin täuschend ähnlichen Farbstoff, rosols. Magnesia, abscheiden. Vf. erwähnt dieses Gegenstandes hier deshalb, weil die weingeistige Lösung der Rosolsäure einer der besten, vielleicht der beste Indicator für den Uebergang des alkalischen Zustandes einer Flüssigkeit in den neutralen oder sauren und umgekehrt der sauren Reaction in die alkalische ist. Diese Auflösung kann daher bei alkalimetrischen oder acidimetrischen Versuchen sehr gut als scharfer Indicator des Endes der Reaction anstatt der Lackmustinctur benutzt werden. Pettenkofer wendet sie in seinem Laboratorium schon seit einiger Zeit bei seinen Bestimmungen der Kohlensäure in der Luft oder im Trinkwasser anstatt der Betupfung des Curcumapapieres oder der von Schulze empfohlenen Curcumatinktur an, um den Punkt zu erkennen, bei welchem man mit dem Zusatze der Oxalsäure-Lösung zu dem zu diesen Bestimmungen benutzten Kalkwasser oder Barytwasser aufhören muss. (N. Rep. Pharm. **22**. 737.)

Aldehyd, durch ozonisirte Luft dargestellt. Ein sehr interessantes Präparat der Bleizuckerfabrik von Elb u. Pfund in Blasewitz bei Dresden, welches in Wien ausgestellt war, war Aldehyd, der in billiger Weise, ohne Anwendung von Oxydationsmitteln, wie etwa Braunstein oder Chromsäure, durch ozonisirte Luft dargestellt wird. Dasselbe dient in ausgedehnteren Maassstabe zur Bereitung von Aldehydgrün. (Beilstein: Die chem. Grossind. auf der Ausstellung zu Wien 1873.)

Technische Notizen.

Goldgewinnung in Finnland. Während des Sommers 1873 wurden von 17 Compagnien 50—60000 Grm. Gold aus Sand gewonnen, das grösste Stück wog 40 Grm. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **32**. 459.)

Braunkohlenindustrie von Halle und Umgegend, von Albrecht. Hier fördern 3 Gruben jährlich 1500000 Ctr. Braunkohlen, von denen die Stücke direct verwendet, das Klein aber im nassen Zustande mit der Hand oder mit den Hertel'schen Pressen ähnlichen Maschinen zu Nasspresssteinen geformt wird. Die Trockensteine erfordern complicirtere Vorrichtungen und das schwierigste ist der Trockenprocess, ausgeführt mit indirectem Wasserdampfe unter Zutritt erhitzter Luft oder mit directer Feuerung, in neuester Zeit durch die von den Kesselfeuerungen abgehenden Feuergase. Die Trockenpresssteine sind sauberer als die anderen, zerfallen weniger leicht und eignen sich auch für Regenerativ-Puddelöfen. Die Preise der unterirdisch und mittels Tagebaues gewonnenen Kohlen schwanken in den verschiedenen Kreisen von 1,53 bis 2,96 Sgr. pro Hectol. Die Kohle ist das Material der wichtigen sächs. Mineralölindustrie, über welche in der Quelle nähere Mittheilungen gemacht werden. (Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. **17**. 577; B.- u H.-Ztg. **32**. 459.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 11. **Chemisches Central-Blatt.** 18. März 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber Holzverkohlung im geschlossenen Raume, von Reinh. Freiherrn v. Reichenbach. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Staudinger und **Fr. v. Gehren,** Mechaniker in Giessen, haben eine Waage construirt, welche bei 10 Kilogrm. Belastung (für jede Schale) noch bei einem Uebergewichte von 1 Mgrm. einen deutlich erkennbaren Ausschlag giebt. Die Wage schwingt in der Min., $2^1/_2$ Mal, also verhältnissmässig sehr rasch, geht dabei vollkommen sicher und giebt ohne Belastung einen nur wenig grösseren Ausschlag bei 1 oder 2 Mgrm. Uebergewicht als mit Belastung. (Pol. J. **211**. 241.)

E. Abbe, Die *Leistungsfähigkeit der Mikroskope und ihre Grenzen.* Die wegen ihrer hohen Wichtigkeit für die allgemeine Naturforschung so oft gestellte Frage nach der Grenze, welche der vergrössernden Kraft der Mikroskope durch physikalische Gesetze gesteckt ist, wird durch den Vf. in einer sehr überraschenden Weise beantwortet. Nach den Untersuchungen dieses Gelehrten ist diese Grenze durch die jetzt gefertigten besten Systeme schon so gut wie erreicht zu betrachten und jede Hoffnung abgeschnitten, in die materielle Constitution und Organisation der Dinge noch wesentlich tiefer einzudringen, als es das Leistungsvermögen der jetzt existirenden besten Mikroskope bereits ermöglicht. Vf. gelangt zu diesem überraschenden Resultate durch eine Reihe von physikalischen Deductionen, welche hier nur in ihren Hauptpunkten wiedergegeben werden können. Den Ausgangspunkt der ganzen Darlegung bildet eine Erörterung der physikalischen Voraussetzungen, auf denen die gewohnte Annahme der Aehnlichkeit zwischen einem Objecte und seinem durch eine Linsencombination hervorgerufenen optischen Bilde überhaupt beruht. Aus einer experimentellen Untersuchung über den in den meisten Fällen günstigen Einfluss des grösseren Oeffnungswinkels auf die Wahrnehmung feinerer Structuren hatte sich ergeben, dass die Abbildung sehr feiner körperlicher Structuren auf wesentlich anderen Bedingungen als die Abbildung der Contouren grösserer Theilen beruhen muss. Experiment u. Theorie ergeben übereinstimmend, dass die Veränderungen der Diffraction (Beugung), welche körperliche Structuren nach Maassgabe der Kleinheit ihrer Dimensionen an den hindurchtretenden Lichtstrahlen hervorbringen, es sind, welche die Abbildung feinerer Structuren in ungeahnter Weise compliciren. Es geht dieses so weit, dass jede feinere Structur, deren Elemente klein und nahe genug sind, um durch ihr Nebeneinandersein ein merkliches Beugungsphänomen hervorzurufen, nicht more geometrico abgebildet wird. Während das durch gröbere (diffractionslose) Structurverhältnisse erzeugte Absorptionsbild dem Objecte selbst unbedingt ähnlich ist und einen vollkommen sicheren Rückschluss auf die morphologische Zusammensetzung des Objectes gestattet. trifft dieser Satz bei feineren, eine merkliche Diffraction verursachenden Structuren nicht mehr zu, sondern es ergiebt sich für diese Fälle das — theoretisch wie praktisch — gleich wichtige Resultat, dass 1. verschiedene Structuren stets das nämliche mikroskopische Bild liefern, sobald die Verschiedenheit des an sie geknüpften Beugungseffectes für das Mikroskop künstlich beseitigt u. dass 2. gleiche Structuren stets verschiedene Bilder liefern, wenn der Beugungseffect in dem für das Mikroskop wirksam werdenden Theile künstlich ungleich wird. Hieraus folgt, dass die unter

Mitwirkung des Beugungsvorganges entstandenen Structurbilder in gar keinem constanten Zusammenhange mit der wirklichen Beschaffenheit der sie veranlassenden Objecte, vielmehr blos in constantem Zusammenhange mit dem die Abbildung vermittelnden Diffractionsphänomen stehen. Es folgt mithin aus dieser Analyse, dass alle im mikroskopischen Bilde auftretenden Erscheinungen von Structurdetail im Allgemeinen keine der wirklichen Beschaffenheit der Objecte conforme, d. h. geometrisch ähnliche Abbildung liefern. Wie constant, markirt und scheinbar körperlich derartige Anzeigen (Streifensysteme, Felderzeichnungen u. dergl.) im Mikroskope auch auftreten mögen, so dürfen sie doch nicht morphologisch, d. h. als Bilder körperlicher Formen, sondern nur physikalisch, d. h. als Merkmale (nicht als Abbilder) gewisser materieller Verschiedenheiten in oder an den betreffenden Theilen gedeutet werden; und zwar kann aus dem mikroskopischen Befunde mit Sicherheit auf Nichts weiter geschlossen werden, als auf das Vorhandensein solcher Structurbedingungen, als zur Erzeugung des die Abbildung vermittelnden Beugungsphänomens nothwendig und hinreichend sind. Je kleiner nun die linearen Maasse einer Structur werden, desto weniger bestimmt wird natürlich dasjenige, was von der wirklichen Structur aus dem Bilde (d. h. aus dem sichtbaren Beugungsphänomen) rückwärts erschlossen werden kann. Von diesem Standpunkte aus erscheinen u. A. die Versuche, den Bau der feineren Diatomeenschaalen durch morphologische Deutung ihrer mikroskopischen Bilder festzustellen, als auf unzulässige Prämissen gegründet. Ob z. B. das als Prüfungsobject so vielfach angewandte Plcurosigma angulatum zwei oder drei Streifensysteme besitze; ob überhaupt wirkliche Streifung vorliege, oder ob die sichtbaren Zeichnungen von isolirten Erhöhungen oder von isolirten Vertiefungen herrühren u. dergl., darüber kann kein noch so vollkommenes Mikroskop und keine noch so hohe Vergrösserung Aufschluss geben. Was sich behaupten liesse, ist allein das Dasein der optisch nothwendigen Bedingungen für den die Abbildung begleitenden Beugungseffect. Die nämliche Sachlage besteht auch für eine andere in neuester Zeit vielfach ventilirte Frage: die Controverse über die Structur der quergestreiften Muskelfaser. Die Analyse der von diesem mikroskopischen Objecte bedingten Beugungserscheinungen erläutert einigermaassen den bekannten Zwiespalt der Histiologen in Bezug auf die Querstreifung, bekundet aber auch die Unmöglichkeit, über ihre wirkliche körperliche Zusammensetzung, im Sinne der bisherigen Bemühungen, irgend etwas Haltbares auszumachen. Diese Analyse der Grundlagen mikroskopischer Wahrnehmung trifft in ihren Resultaten übrigens nicht allein die morphologischen Verhältnisse der Objecte, sondern ebenso sehr die sonstigen Eigenschaften, welche aus der mikroskopischen Beobachtung erschlossen werden sollen (Unterschiede der Durchsichtigkeit, Färbungen, Merkmale der Polarisation).

Im Anschlusse an die vorstehenden, für den wissenschaftlichen Gebrauch des Mikroskopes wichtigen Schlussfolgerungen ergaben sich nunmehr ganz bestimmte Grenzen für das Unterscheidungsvermögen sowohl jedes einzelnen Objectives, wie auch des Mikroskopes überhaupt. Als Grundlage dieser Grenzbestimmung dient ein Lehrsatz, der sich folgendermaassen aussprechen lässt: „Durch kein Mikroskop können Theile getrennt (oder die Merkmale einer real vorhandenen Structur wahrgenommen) werden, wenn dieselben einander so nahe stehen, dass auch das erste durch Beugung erzeugte Lichtbüschel nicht mehr gleichzeitig mit dem ungebeugten Lichtkegel in das Objectiv eintreten kann.“ Aus diesem Satze entspringt für jede Grösse des Oeffnungswinkels eine bestimmte kleinste Distanz des Unterscheidbaren, deren numerische Angabe nur deshalb unsicher bleibt, weil sie, der ungleichen Wellenlänge wegen, für Licht der verschiedenen Farben ungleich ist, das relative Gewicht der einzelnen Farben aber bei der Beobachtung sehr wechselt. Irgend eine bestimmte Farbe zu Grunde gelegt, ergiebt sich der betreffende Minimalwerth für rein centrale Beleuchtung durch Division der Wellenlänge mit dem Sinus des halben Oeffnungswinkels, für den höchsten zulässigen Grad schiefer Beleuchtung aber bei jedem Oeffnungswinkel genau halb so gross. Da nun auch beim Immersionssysteme der Oeffnungswinkel durch kein Mittel erheblich über diejenige Grösse, die 180° in der Luft entsprechen würde, hinausgeführt werden kann, so folgt, dass, wie auch das Mikroskop in Bezug auf die förderliche Vergrösserung noch weiter vervollkommnet werden möchte, die Unterscheidungsgrenze für centrale Beleuchtung doch niemals über den Betrag der ganzen, und für äusserste schiefe Beleuchtung niemals über den der halben Wellenlänge des blauen Lichtes um ein Nennenswerthes herausgehen wird.

Letztere Grenze ist durch die jetzigen Immersionssysteme (für das directe Sehen) bei den feinsten bekannten Diatomeenstreifungen und bei den letzten Liniengruppen der Norbert'schen Platte thatsächlich schon erreicht. Hiermit ist die Capacität des Mikroskopes als vollständig erschöpft anzusehen, und man darf den Satz aussprechen, dass mit keinem Mikroskop irgend etwas in der Beschaffenheit der Objecte wirklich Begründetes jemals gesehen worden ist und gesehen werden kann, was ein normales Auge nicht auch schon mit einer scharfen 800fachen Immersionsvergrösserung sicher zu erkennen vermöchte. Nur bei photographischer Aufnahme der mikroskopischen Bilder kann die Unterscheidung noch merklich weiter reichen. Denn wegen der bedeutend kürzeren Wellenlänge der chemisch

wirksamen Strahlen werden bei jedem Objective die Bedingungen für die photographische Abbildung sehr viel günstiger; nämlich so, wie sie für das directe Sehen eine im Verhältnisse von 3 zu 2 gröbere Structur stellen würde. (Arch. f. mikrosk. Anatom.; Naturf. **6**. 39.)

3. Anorganische Chemie.

Jul. Löwe, Zur *Darstellung des Sauerstoffgases*. Zur Bereitung des Sauerstoffgases dient bis heute noch das chlorsaure Kalium als bequemster Ausgangspunkt und ist die Darstellung desselben auf diesem Wege bei einiger Vorsicht so wenig gefahrvoll und mühsam, dass man mit einfachen Vorrichtungen sich grössere Mengen eines reinen Gases in Kürze bereiten kann. Statt der eine leichtere Zersetzung des erwähnten Salzes bei niederer Temperatur bewirkenden Zusätze von Kupferoxyd oder Braunstein bedient sich der Vf. seit lange mit günstigem Erfolge des frisch ausgeglühten billigen Eisenoxydes (caput mortuum), welches in nahe der gleichen Gewichtsmenge innig mit dem chlorsauren Kalium verrieben wird. Vortheilhaft erwies sich, das chlorsaure Kalium vor dem Gebrauche zu schmelzen und nach dem Erstarren und Erkalten darauf mit dem caput mortuum innig zu verreiben und dieses Gemisch für die Darstellung des Sauerstoffgases erst in Anwendung zu bringen. Einestheils wird durch Beachtung dieses die Mischung beider wasserfrei und dadurch minder gefahrvoll für das Entwickelungsgefäss, anderentheils aber auch compacter und dadurch weniger Raum erfüllend und besser wärmeleitend erhalten, wodurch die Gasentbindung zeitiger eintritt und deren Unterhaltung bei mässiger Temperatur gleichmässig von Statten geht. Die Gegenwart von Feuchtigkeit hat noch den weiteren Nachtheil im Gefolge, dass vor der eigentlichen Entwickelung des Sauerstoffgases ein Theil der Mischung verstäubt u. in den Hals, ja selbst bis zu den Zuleitungsröhren der Retorte geführt wird. Als Entwickelungsgefäss dient für Darstellung nicht allzugrosser Mengen des Gases wohl am besten eine untubulirte Glas-Retorte, über deren offenen Hals ein weiter etwa $^1/_2$ Mtr. langer Kautschukschlauch gezogen wird, welcher als Gasleitungsröhre dient und beliebig durch gleichweite Ansatzröhren von Glas je nach Bedürfniss verlängert werden kann. Als Unterlage für die Retorte dient ein auf einem Dreifusse ruhender dünner Thondeckel mit feinen Oeffnungen, welch' letzterer sich für viele Zwecke als Ersatz für ein Sandbad, Drahtnetz und dergl. höchst brauchbar zeigt und schon der Empfehlung werth ist, und ausserdem ein an beiden Enden offener Thoncylinder, in welchen die Retorte für das Zusammenhalten der Wärme eingesetzt wird und der gleichzeitig als Ersatz für den Retortenhalter dient. Als Wärmequelle für den Thondeckel genügt eine Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners, um in Kürze die Gasentwickelung einzuleiten, und vereinigt genannte Einrichtung noch den weiteren Vortheil, dass nach Beendigung der Entwickelung die Retorte sich nur langsam abkühlt, wodurch dieselbe für viele gleiche Operationen brauchbar bleibt. Wurde die Gasentwickelung vor völliger Zersetzung des Retorteninhaltes unterbrochen, so lässt sich der noch unzersetzte Antheil des Gemisches leicht von dem bereits zersetzten und fest zusammengesinterten durch leichtes Abklopfen trennen wie ausgiessen und so für eine spätere Darstellung aufbewahren. Durch Auslaugen der zersetzten in der Retorte haftenden Masse mit heissem Wasser gewinnt man gleichfalls für eine neue Bereitung das caput mortuum wieder. (Pol. J. **211**. 194.)

Rieckher, Ueber die *Methoden der Chlorgasentwickelung*. (N. Jahrb. Pharm. **40**. 309.)

Jul. Löwe, Zur *Darstellung des Wasserstoffgases*. Bei der Bereitung des Wasserstoffgases aus metallischem Zink und hinreichend verdünnter Schwefelsäure tritt bekanntlich häufig als Verunreinigung des Wasserstoffgases eine Beimengung von Schwefelwasserstoffgas auf, dessen Gegenwart öfters schon durch den Geruch, in geringerer Menge meist mit Sicherheit beim Anstreichen des Gases an Bleipapiere in kürzerer oder längerer Zeit an der Bräunung derselben zu beobachten ist. Da das Zink des Handels oft nicht hinlänglich rein zu diesem Zwecke ist und eine Nachreinigung mittels Granulirung desselben oft nur theilweise ihren Zweck erfüllt, so ist man meist genöthigt, das Wasserstoffgas, selbst oft mehr technischen Zwecken dienend, von dem Gehalte an Schwefelwasserstoffgas in der Art zu befreien, dass man es vor dem Gebrauche alkalische Bleiauflösungen u. dergl. passiren lässt. Recht zweckdienlich zur Vermeidung des freien Auftretens von Schwefelwasserstoffgas, mag nun das zur Verwendung kommende Zink oder selbst die Schwefelsäure nicht völlige Garantie für Reinheit bieten, erwies sich in solchem Falle ein Zusatz von Kupfervitriollösung zu der die Action einleitenden verdünnten Schwefelsäure. Der Schwefelwasserstoff wird durch die anwesende Kupferauflösung innerhalb des Entwickelungsapparates in der Art zersetzt, dass Schwefelkupfer zur Ausscheidung kommt. Ein Theil des Kupfers der Kupfervitriolauflösung wird nun allerdings durch den metallischen Contact mit dem Zink als metallisches Kupfer ausgeschieden und entgeht somit dieser Theil seinem Zwecke, das Schwefelwasserstoffgas bei der ferneren Entwickelung zu zersetzen, wodurch natürlich ein grösserer Verbrauch an Kupferlösung erfolgt, als zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffgases allein erforderlich gewesen wäre. Man muss deshalb Bedacht nehmen, dass das Säuregemisch bei fortgesetzter Entwickelung eine bläuliche Farbe behält und somit bei

längerer Dauer der Gasbereitung den Zusatz der Kupfervitriollösung mit einigen Tropfen erneuern. Eine Auflösung von schwefelsaurem Cadmium verhält sich der Kupferauflösung analog, nur lässt sich hier weniger leicht die Erschöpfung der zugesetzten Salzlösung erkennen wie an der blauen Farbe der Kupferlösung. Der Zusatz genannter metallischer Salzlösungen erfüllt bekanntlich noch den weiteren Zweck, nämlich eine lebhaftere Gasentwickelung zu bewirken. (Pol. J. **211.** 193.)

Radenowitsch, Bildung von *Wasserstoffsuperoxyd* bei der langsamen Oxydation des Terpentinöles und anderer ätherischer Oele. Vf. mischte Terpentinöl mit Wasser u. setzte dieses Gemisch dem Sonnenlichte aus, indem er von Zeit zu Zeit die beiden Schichten durch einander mischte. Nach dreitägigem Stehen prüfte er das Wasser und konnte stets geringe Mengen von H_2O_2 nachweisen. Auch andere Sorten Terpentinöl und Bittermandelöl gaben die H_2O_2-Reaction. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1208.)

Jul. Thomsen, Ueber die *Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.* Die Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes ist nach den in den Handbüchern beschriebenen Methoden etwas umständlich. Auf folgende Weise liessen sich leicht grössere Quantitäten schnell und rein darstellen. Fein geriebenes Bariumsuperoxyd oder das käufliche sogen. Hydrat wird durch Eintragen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird alsdann so viel Barytwasser hinzugesetzt, dass die fremden Oxyde u. Kieselsäure niedergeschlagen werden u. dass sich ein schwacher Niederschlag von Bariumsuperoxydhydrat bildet. Die Lösung wird alsdann filtrirt und mit conc. Barytwasser in hinlänglicher Menge versetzt, wodurch sich krystallinisches Bariumsuperoxydhydrat niederschlägt. Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr Chlorwasserstoffsäure reagirt. Das also erhaltene Bariumsuperoxydhydrat lässt sich im feuchten Zustande in verschlossenen Gefässen sehr lange unzersetzt aufbewahren. Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd wird das feuchte Bariumsuperoxydhydrat in verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Die Zersetzung geht dann glatt vor sich, sowohl mit stark verdünnter als mit stärkerer Schwefelsäure; man kann die Concentration der Säure sogar bis auf 1 Gewthl. Schwefelsäurehydrat auf 5 Gewthl. Wasser ohne Nachtheil steigen lassen. Man fährt mit dem Eintragen von Bariumsuperoxydhydrat in die Säure fort, bis diese bis auf eine ganz geringe Spur neutralisirt ist, lässt alsdann das Bariumsulphat sich grösstentheils absetzen, was ziemlich schnell geschieht, und filtrirt die Lösung. Aus der filtrirten Lösung wird die höchst geringe Menge Schwefelsäure durch vorsichtiges Hinzusetzen von verdünnter Barytlösung entfernt Da man stets feuchtes krystallinisches Bariumsuperoxydhydrat vorräthig haben kann, lässt sich die eigentliche Darstellung einer reinen, ziemlich starken Wasserstoffsuperoxydlösung im Laufe etwa einer Stunde durchführen. Während das feuchte Bariumsuperoxydhydrat sich äusserst leicht mit Schwefelsäure umsetzt, ist die Wirkung dieser Säure auf getrocknetes, ja selbst auf verwittertes Superoxydhydrat nur äusserst langsam und unvollständig, und es lässt sich demnach für die directe Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd nicht das käufliche Bariumsuperoxydhydrat benutzen; es muss ebenso wie das wasserfreie Superoxyd erst in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Barytwasser niedergeschlagen werden. (Pol. J. **211.** 228.)

C. Kern, Ueber die *Darstellung von Kalium* aus Schwefelkalium und Eisendrehspänen. Diese Methode soll ein reineres Kalium geben als die bisher übliche. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1208.)

W. Heraeus, *Darstellung von Ferrum reductum.* 200 Grm. Eisenoxyd werden in einer eisernen Röhre von 2,5 Cmtr. innerem Durchmesser und 75 Cmtr. Länge während 3 Stunden glühend erhalten und mit einem starken Strome gereinigten Wasserstoffes reducirt; bei der Darstellung von Mengen liegen 12 Röhren auf einem Ofen neben einander und wiederholt sich die Procedur drei Mal im Tage. Das Product ist bis zur Hälfte des Rohres hellgrau, in den hinteren Lagen dagegen mit schwarzem Eisenoxydul vermischt. Nach dem Durchmischen und wenn das Pulver fein abgerieben wird, ist die Farbe dunkelgrau, der Metallgehalt ca. 70 p. c. Das Metall ist verunreinigt mit geringen Mengen von Kohle u. Schwefel und rührt diese Verunreinigung von einem Gehalte an Schwefelkohlenstoff des zur Wasserstoffentwickelung benutzten Eisens her. Sie lässt sich entfernen, wenn man das Gas über geschmolzenes Natrium leitet, im Grossen bietet diese Operation jedoch grosse Schwierigkeiten. Bedeutend billiger stellt sich das Präparat, wenn man eine jede Röhre mit 250 Grm. Oxyd füllt; die Auslagen sind dieselben, die Kosten des Eisenoxydes werden durch den Mehrgehalt an Oxydulverbindungen gedeckt. Der Gehalt an Metall beträgt jedoch in der Regel nicht mehr als 25—30 p. c., das Pulver ist grauschwarz. Füllt man jede Röhre mit 300 Grm. Oxyd, so hat das Präparat die physikalischen Eigenschaften, die die Pharmakopöe verlangt, d. h. es ist schwarz, um so mehr hat es die chemischen verloren; denn statt mindestens 50 p. c. Metall enthält es nur 5 bis 8 p. c. davon. (Pharm. Ztg.; N. Jahrb. Pharm. **40.** 229.)

C. Méhu, Ueber *Wismuth*, seine Legirungen mit den Alkalimetallen und seine Reinigung. Vf. brachte 200 Grm. gepulverten käuflichen Wismuthes und 100 Grm. entwässerten weinsteins. Kalinatrons in einen irdenen Tiegel, verschloss denselben, erhitzte eine Stunde

lang bis zum starken Roth- und selbst Weissglühen und liess dann erkalten. Der am Boden des Tiegels angesammelte Regulus wog 198 Grm., und in der Schlacke waren noch einige Metallkörnchen zu bemerken. Dieselbe Operation wurde, an Stelle des weinsteins. Kalinatrons, mit weinsteins. Kali bei 1 oder 2 Aeq. Kali und mit weinsteins. Natron bei 2 Aeq. Natron wiederholt, und jedesmal 198 Grm. Metall erhalten. In der Rothglühhitze verwandeln sich die Alkalitartrate in Kohle und Carbonate, dann in ätzende Alkalien und zuletzt in Metalle, und diese Alkalimetalle vereinigen sich mit dem Wismuth. Das aus dem weinsteins. Kalinatron hervorgehende Gemisch von kohlens. Kali und kohlens. Natron schmilzt leichter als jedes dieser Carbonate für sich. Eine aus Wismuth und einem Alkalimetall bestehende Legirung sieht etwas weniger glänzend und röthlich aus als reines Wismuth. Das Irisiren des Wismuthes thut nicht nur den Augen wohl, sondern ist auch ein Zeichen guter Beschaffenheit des Metalles und deutet auf den ersten Anfang seiner Oxydation hin. Unter Wasser entwickelt die Legirung Wasserstoffgas, in kochendem Wasser stürmisch. Um das Alkalimetall zu beseitigen, schmilzt man die Legirung in einer Porcellanschale oder in einem eisernen Gefässe mit weiter Oberfläche, wodurch sich die Alkalimetalle oxydiren und das geschmolzene Wismuth mit einer flüchtigen Schicht von Aetzkali bedeckt. Wenn alles Alkalimetall oxydirt ist, kommt das Wismuth an die Reihe, und seine Oberfläche überzieht sich mit gelbbraunem Oxyde. In diesem Augenblicke muss man das Metall aus giessen. Um auch noch die letzte Spur des Alkalimetalles zu beseitigen, schmilzt man mit ein wenig Salpeter. — Zur Reinigung des Wismuthes empfiehlt Vf. folgendes Verfahren Man schmilzt das Metall in einem Gefässe mit weiter Oberfläche bei einer den Schmelzpunkt bedeutend übersteigenden Temperatur, wodurch ungefähr ein Viertel des Wismuths oxydirt und Arsen nebst Schwefel als Säuren ausgetrieben werden. Darauf lässt man erkalten, reibt den Rückstand zu Pulver, vermengt dasselbe mit kohlens. Kali (1/4 vom Gewichte des in Arbeit genommenen Metalles), Kohle und getrockneter Seife, füllt damit einen Tiegel zu etwa 5/6 seines Rauminhaltes an, giebt noch so viel Kohlenpulver hinzu, bis der Tiegel ganz voll ist, bedeckt ihn und setzt ihn 1 Stunde lang der Rothglühhitze aus. Man giesst nun entweder das Metall aus, oder besser man lässt den Tiegel erkalten, und findet dann am Boden den alkalimetallhaltigen Regulus, den man auf die bereits angegebene Weise von diesem Gehalte befreit. (Pol. J. 211. 187.)

4. Organische Chemie.

Lagermark, Ueber *isomere Jodbromäthylene*, C_2H_4 BrJ. Reboul (C.-Bl. 1870. 306) fand, dass bei Einwirkung von HJ auf C_2H_3Br 2 Producte entstehen, je nach den Bedingungen des Versuches. Die eine Verbindung siedet bei 142°, die isomere bei 162°. Gleichzeitig mit Reboul hat Vf. sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt und dabei noch eine dritte isomere Verbindung gefunden. Die vom Vf. erhaltene Verbindung ist das eigentliche J-B-Aethylen. Er erhielt es beim Hindurchleiten von Aethylen durch ein Gemisch von Brom und Jod nach äquivalenten Verhältnissen. Er erhielt eine farblose, bei 25,5° schmelzende Verbindung, die nach dem Schmelzen in schönen prismatischen Krystallen anschiesst. Bei gewöhnlichem Drucke siedet sie bei 150° unter theilweiser Zersetzung. Brom verwandelt sie in $C_2H_4Br_2$, Ag_2Cl_2, im Verhältnisse von 2 Mol. angewandt, giebt Diaceton; 1 Mol. des Silbersalzes giebt eine Verbindung $C_2H_3O \cdot OAg$, die noch nicht genauer untersucht ist. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Bromjodäthylens eine alkohol. Lösung von Natriumacetat, so entsteht Jodacetin $C_2H_4J \cdot O \cdot C_2H_3O$. Die niedriger siedende Verbindung Reboul's erhielt Vf., indem er auf C_2H_3Br mit wasserfreier HJ einwirkte. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 142—143° siedet. Auch die höher siedende Verbindung stellte Vf. dar und fand in Uebereinstimung mit Reboul den Siedepunkt bei 160—162°. Wahrscheinlich erschöpfen diese drei Verbindungen noch nicht alle Fälle der Isomerie, da der Vf. bei der Einwirkung von HBr auf C_2H_3J eine Verbindung erhielt, die sich wesentlich von den vorhergehenden unterscheidet. (Ber. chem. Ges. 6. 1211.)

W. Markownikoff, *Oxydationsproducte des Dichlorhydrins.* (Vgl. die vorläufige Notiz C.-Bl. 1871. 567.) Wenn das gewöhnliche Dichlorhydrin aus einem Gemische zweier isomeren Verbindungen besteht, so musste das Studium der Oxydationsproducte der bei verschiedener Temperatur siedenden Dichlorhydrine darüber Aufschluss geben. Vf. oxydirte zuerst das aus Epichlorhydrin durch HCl dargestellte Dichlorhydrin. Das bei 172—174° siedende Dichlorhydrin wird mit einer Chromsäurelösung oxydirt, es findet sofort energische Reaction statt. Das stechend riechende Oxydationsproduct ging beim Destilliren grösstentheils bei der Temperatur des Dichlorhydrins über. Beim Erkalten setzten die höheren und niederen Antheile Krystalle ab, die einen stechenden Geruch besitzen und sich mit Natriumdisulphit verbinden. Der unverbundene Theil des Oeles war unverändertes Dichlorhydrin und gab bei der Oxydation eine Menge Krystalle. Die Analyse gab Zahlen, die dem Dichloraceton entsprechen. Das Dichloraceton krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei 43° schmelzen. Die Verbindung $C_3H_4Cl_2O \cdot SO_3NaH + 3H_2O$ ist in Wasser löslich und krystallisirt in langen 4-seitigen Prismen. Das oben beschriebene

Dichloraceton ist isomer mit dem durch directes Chloriren des Acetons erhaltenen, da letzteres eine Flüssigkeit ist, die bei 120—121° siedet. In diesem müssen beide Chloratome in einem Methyl enthalten sein: $CH_3 - CO - CHCl_2$. — Ferner beschreibt Vf. das reine Dichlorhydrin, das eine ölartige Flüssigkeit ist, die bei 19° = 1,383 spec. Gewicht hat und von der 1 Vol. sich bei 19° in 9 Vol. Wasser löst. Sie siedet bei 171—171,5°. Vf. untersuchte das rohe gewöhnliche Dichlorhydrin und erhielt Anfangs 2 Producte bei 170—180° und bei 180—190° siedend. Durch sehr häufig wiederholtes Fractioniren konnte kein constanter Siedepunkt erhalten werden. Aus den niedriger siedenden Antheilen konnte Vf. einen bei 170—173° ziemlich constant siedenden Theil abscheiden. Von den Zwischenportionen wurden Chlorbestimmungen gemacht und dadurch gefunden, dass die Siedepunktsschwankungen nur von einer Beimengung von Acetodichlorhydrin herrühren. Dass in dem rohen Dichlorhydrin nicht die isomere Verbindung $CHCl_2 - CH_2 - CH_2 . HO$ vorhanden ist, dafür spricht auch noch der Umstand, dass bei der Oxydation von Dichlorhydrin von verschiedenen Siedepunkten (172—185) der Vf. nur das krystallinische Dichloraceton erhielt. Müller und Hübner haben nach des Vf. Meinung wahrscheinlich ein unreines Product unter Händen gehabt. (Ber. chem. Ges. **6**. 1210.)

Th. Purgold, Ueber die *Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäure* und die dabei entstehenden Producte. (Ber. chem. Ges. **6**. 1207.)

B. Hirsch, Ueber *Destillation von Essigsäure*. Ueber die Frage, ob zur Austreibung der Essigsäure aus dem essigs. Natron auf dem Wege der Destillation nur 1 Aeq. Schwefelsäure oder mehr zu verwenden sei (vgl. Mohr C.-Bl. 1873. 179), hat auch Vf. Untersuchungen ausgeführt und dabei namentlich den Einfluss beachtet, welchen eine Verdünnung der Schwefelsäure mit Wasser auf das Resultat ausübt. Es ergiebt sich als das empfehlenswertheste Verhältniss: 10 Gew.-Thle. krystallisirtes essigs. Natron, 4 Gew.-Thle. englische Schwefelsäure (3,9 = 1 Aeq.), die zuvor mit 2 Gew.-Thln. Wasser verdünnt ist, d. h. es genügt ein Aeq. Schwefelsäure zur Austreibung der Essigsäure, aber die Verdünnung derselben mit ihrem halben Gewicht Wasser liefert weit bessere Resultate als die Verwendung der unverdünnten Säure; eine Vermehrung der Schwefelsäure auf $1^1/_2$ oder $1^3/_4$ Aeq. bringt weder sonderliche Vortheile noch Nachtheile hervor, wenn man die Säure in der gleichen Verdünnung anwendet; will man aber durchaus mit unverdünnter Säure arbeiten, so ist es besser, mit einer grösseren Menge von Schwefelsäure bei gelinder Temperatur, als mit nur 1 Aeq. derselben und unvermeidlich stärkerer Hitze zu operiren. (N. Jahrb. Pharm. **49**. 270.)

P. Alexejeff, Ueber die *Bildung von Azobenzol* bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin. Ueber den von Claus berichteten Fall dieser Bildung meint Vf., dass, so lange diese Reaction nicht durch quantitative Belege gestützt ist, man an derselben noch zweifeln und annehmen könne, dass an der Bildung des Azobenzols nur das Nitrobenzol Theil nimmt. (Ber. chem. Ges. **6**. 1209.)

P. Alexejeff, Einwirkung von *Natriumamalgam auf Nitrostyrol* (Schmelzp. 56—57°). Hierbei erhielt Vf. eine hellrothe Flüssigkeit und einen mehligen Niederschlag. Die rothe Flüssigkeit enthält aller Wahrscheinlichkeit nach Azostyrol. Die alkoholische Lösung des Nitrostyrols giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Aetznatron Anfangs eine rothe Lösung, die sich bei weiterem Erhitzen entfärbt. Aus Mangel an Material konnte Vf. die Untersuchung dieser Substanz nicht weiter führen. (Ber. chem. Ges. **6**. 1209.)

N. Zinin, Ueber das *Benzoin*. Vf. hat beobachtet, dass das Benzoin nicht ohne Zersetzung siedet, beim Schmelzen gelb wird und nach Benzoylwasserstoff riecht. Er unterwarf 30 Grm. einer dreifachen Destillation und erhielt ein Gemisch, das hauptsächlich aus Benzoylwasserstoff, Benzyl, Desoxybenzoin und Wasser bestand. Dieselben Zersetzungsproducte und in gleicher Menge wurden erhalten, wenn der Dampf des Benzoins mässig glühende Röhren durchstreicht. (Ber. chem. Ges. **6**. 1207.)

C. Kern, Ueber die *Einwirkung von Chloroform auf Jodoform*. (Ber. chem. Ges. **6**. 1208.)

Barsilowsky, Ueber die *Oxydation des festen Toluidins durch Kaliummanganat*. Gereinigtes Paratoluidin wurde mit einer zur Lösung desselben unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure übergossen und dann mit einer Lösung von Kaliummanganat behandelt. Man erhält eine feste Masse, die mit Aether extrahirt wurde. Der verdampfte Aether hinterlässt eine schwarze Masse, aus der mittels Petroleumäthers bei 144° schmelzende röthliche Nadeln erhalten werden konnten. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen des Azotoluols von Petrino überein, der dasselbe aus dem festen Nitrotoluol erhielt. Der 2. und 3. Aetherauszug des Rohproductes gab rothe Krystalle, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Petroleumäther von der eben beschriebenen Verbindung unterschieden. Sie haben die Zusammensetzung C_7H_7N und schmelzen bei 244—245°. Eine conc. Lösung von Aetzkali verändert sie nicht beim Kochen. Bei Einwirkung von Aetzkali und Zinkstaub auf die alkoholische Lösung derselben findet Entfärbung der Flüssigkeit statt, deren Farbe alsbald an der Luft wieder hervortritt. Conc. H_2SO_4 löst diese Verbindung mit intensiv blauer Farbe. Mit HCl vereinigt sie sich. Der Vf. will dieselbe Reaction auf die Isomeren des Paratoluidins anwenden. (Ber. chem. Ges. **6**. 1209.)

A. Kurbatow, Ueber das *Calmusöl.* Das aus der Wurzel von Acorus Calamus erhaltene Oel unterwarf Vf. der fractionirten Destillation. Während der Destillation steigt der Siedepunkt von 140° bis zu 280°. Das bis 170° übergehende Oel wurde sorgfältig fractionirt und gab eine ansehnliche Menge Product bei 158—159° siedend. Die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$; er besitzt einen terpentinartigen Geruch, ist wasserklar, löst sich in Alkohol und Aether und hat bei 0° das spec. Gewicht = 0,8793. Mit trockener HCl-Säure verbindet er sich zu einer krystallinischen Masse, die ungefähr bei 65° schmilzt. Der bei 240 bis 270° übergehende Antheil gab bei sorgfältiger Fractionirung eine bei 250—255° siedende bläulich gefärbte Flüssigkeit. Die Färbung verschwindet beim Kochen des Oeles mit metallischem Natrium, und der Kohlenwasserstoff siedet dann bei 255 bis 258°. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{10}H_{16}$, er löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether und verbindet sich nicht mit trockener Chlorwasserstoffsäure. (Ber. chem. Ges. **6.** 1201.)

N. Borodulin, Ueber die *Oxydation des Invertzuckers.* Vf. hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von Kaliummanganat auf Invertzucker als Hauptreactionsproduct Ameisensäure auftritt, in zweiter Reihe beobachtete er Kohlensäure, Oxalsäure und eine geringe Menge bezüglicher Producte. (Ber. chem. Ges. **6.** 1207.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. Pfeffer, Ueber die Beziehung des Lichtes zur *Regeneration von Eiweissstoffen* aus dem beim Keimungsprocess gebildeten Asparagin, (Berl. Monatsber. 1873. 780; C.-Bl. 1873. 666.)

K. Timirasew, Ueber die *Zersetzung der Kohlensäure* durch die Pflanzen im directen Sonnenspectrum. Die Zersetzungscurve fällt nicht mit dem Lichtspectrum zusammen und scheint mehr mit dem Absorptionsspectrum übereinzustimmen. (Ber. chem. Ges. **6.** 1212.)

Rieckher, Ueber die *neueren Eisenpräparate in Lamellenform* der Pharm. Germaniae: Ferrum pyrophosphoric. natr., Ferrum pyrophosphoric. c. Ammon. citric. Ph. Germ., Chininum citric. ferratum. Aus der Untersuchung über diese Präparate ergeben sich folgende Resolutionen, von deren Beachtung der denkende Arzt die Verwendung abhängig machen dürfte. 1. Die Eisenpräparate in Lamellenform entbehren schon durch ihre Form derjenigen Charakteristik, woran die chemischen Präparate sonst erkannt werden. 2. Behandeln wir dieselben als nicht krystallisirte Verbindungen, deren Factoren also variabel sind, so ist es Sache der Pharm., wenigstens den Gehalt an Fe_2O_3 etc. festzustellen. Es ist dies um so nöthiger, als es dem Arzte nicht gleichgültig sein kann, ob er 20 oder 29 p. c. Fe_2O_3 in einem Präparate hat. 3. Ist die Untersuchung auszudehnen auf diejenigen Stoffe, welche bei mangelndem Auswaschen im Niederschlage bleiben, durch das angewandte Salz oder Säure in Lösung und nach dem Eintrocknen in die Lamellen gelangen. 4. Setzt das Product eine zweckmässige Darstellung voraus, welche auf einfache Weise eine solche Bestimmung gestattet, wie z. B. das Chinin. ferro-citric. der oben angeführten Pharm. mit Ausnahme der Pharm. Germ. durch Ammoniak die Fällung und Wägung des Chinins gestattet. 5. Muss bei der Wahl zwischen 2 Methoden derjenigen der Vorzug gegeben werden, welche ein minder hygroskopisches Präparat liefert, wie bei Ferr. citric. ammoniac., wo das mit reinem Ammoniak bereitete nicht, das mit citronens. Ammoniak dagegen sehr hygroskopisch ist. Die Handelsproducte sind meist mit Ammoniak bereitet, also weit haltbarer. Kurz, die Methode der Darstellung sollte ebenso vorwurfsfrei sein, als die Herstellung der Identität selbst auf quantitativem Wege eine einfache und zweckentsprechende sein sollte. (N. Jahrs. Pharm. **40.** 193.)

Zur Pharmacopoea Germanica. Der Umstand, dass die bei einer Anzahl von Präparaten bezüglich deren Reinheit gestellten Anforderungen praktisch nicht erfüllbar sind, hat E. Merck in Darmstadt, L. C. Marquart in Bonn, Gehe u. Co. in Dresden, H. Trommsdorff in Erfurt und die chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin, zu der Erklärung veranlasst, dass sie diese Präparate zwar nach wie vor in der möglichsten Reinheit und Vollkommenheit liefern werden, aber jede Verantwortlichkeit dafür, dass dieselben den Anforderungen der Pharmakopöa in allen Punkten entsprechen, ablehnen. Diese Präparate sind namentlich: *Acidum aceticum glaciale.* Die Pharmakopöa verlangt, dass die durch Beimischung einiger Tropfen Liquor kali hypermanganici erzeugte rothe Farbe nicht verändert werde. Die nach Vorschrift der Pharmakopöa bereitete Lösung des übermangansauren Kali ist aber augenscheinlich viel zu schwach, um zu einem solchen Versuche dienen zu können, denn mit einigen Tropfen dieser Lösung (Schmid u. Wolfrum, prakt. Anleitung etc., sprechen nur von einem Tropfen) lässt sich von vornherein keine rothe, sondern höchstens nur eine schwach rosarothe Färbung erzielen, welche durch den stets in der Luft befindlichen organischen Staub sehr bald vernichtet wird. Ist gar die Lösung des übermangansauren Kali schon einige Zeit alt, so wird die Entfärbung noch rascher vor sich gehen, ohne dass deshalb die Säure Empyreuma zu enthalten braucht. Auch fehlt in der Pharmakopöa jede Bestimmung, wie lange denn die rothe Färbung mindestens aushalten soll, da sie nach längerer oder kürzerer Zeit ja unter allen Umständen abnehmen und end-

lich verschwinden muss. Es wäre deshalb angemessen, wenn die Prüfung auf Empyreuma mit übermangansaurem Kali ausgeführt werden soll, vorzuschreiben: 1. eine concentrirtere Lösung dieses Reagens, 2. eine bestimmte Zeitdauer der rothen Farbe. — *Acidum chromicum.* Die Pharmakopöa verlangt säulen- oder nadelförmige Krystalle, deren wässerige Lösung durch Chlorbarium nicht zu sehr getrübt werden soll. Hiernach dürfte Chromsäure nicht mehr Schwefelsäure enthalten als z. B. Acidum phosphoricum, bei welcher ganz die gleiche Reaction vorgeschrieben ist. Mit einem so geringen Schwefelsäuregehalte lässt sich aber das Präparat in der vorgeschriebenen Krystallform nicht darstellen, denn eine solche Säure krystallisirt, wie durch Zernow u. A. nachgewiesen ist, nicht in Säulen oder Nadeln, sondern in Schuppen, während die Säulenform nur bei einem ziemlich bedeutenden Gehalte an Schwefelsäure zu erzielen ist. — *Acidum lacticum.* Eine Milchsäure von dem in der Pharmakopöe vorgeschriebenen spec. Gew. von 1,24 ist nicht darzustellen, ohne dass Umsetzungen eintreten. (Siehe Wislicenus. C.-Bl. 1873. 738.) — *Acidum nitricum.* Von der Anwendung des Rhodan-Kaliums als Reagens muss hier Abstand genommen werden, denn auch eine von Eisen freie Säure wird damit mehr oder weniger geröthet (wie Knipp nachgewiesen hat). — *Chloralum hydratum.* Wenn die Reaction auf Chlor, wie sie die Pharmakopöa angiebt: „Es darf kein Silberchlorid fallen," so verstanden werden darf, dass eine Opalisirung mit Silber gestattet wird, so ist nichts dagegen einzuwenden. (Die Pharmakopöa gebraucht an verschiedenen Stellen die Ausdrücke: „Die Lösung darf nicht zu sehr getrübt werden, sie darf nur wenig, sie darf möglichst wenig, sie darf nicht getrübt werden, sie darf ganz und gar nicht getrübt werden," und darf hieraus wohl geschlossen werden, dass nur der letztere Ausdruck das absolute Verbot enthält, während die Vorschrift: „Die Lösung darf nicht getrübt werden," im Sinne der Pharmakopöe nicht buchstäblich genau aufzufassn ist, sondern eine Opalisirung, durch welche die Flüssigkeit noch nicht ganz undurchsichtig wird, noch passiren lässt. Auch möchte hier der Ort sein, darauf hinzuweisen, dass mit den in der Pharmakopöa vorgeschriebenen Prüfungen von verschiedenen Untersuchenden bei den nämlichen Präparaten oft ganz verschiedene Resultate erzielt werden, was wohl hauptsächlich dadurch herbeigeführt wird, dass die Art und Weise der betreffenden Prüfung in der Pharmakopöa nicht näher bestimmt ist. So untersucht der Eine im Reagens-, der Andere im Opodeldoc-, ein Dritter im Becherglase, und es ist klar, dass der Letztere, welcher zu seinem grösseren Gefässe unwillkürlich auch grössere Mengen nimmt, unter sonst gleichen Umständen eine weit stärkere Trübung erhalten wird, als die beiden Ersten. Es müssten daher, wenn sonst nichts, doch jedenfalls die Mengen der zu verwendenden Chemikalien genau bestimmt werden; am zweckmässigsten würde wohl in vielen Fällen die Titrirmethode zur Anwendung zu bringen sein.) — *Extracta.* Extracte, welche die Pharmakopöe in Pulverform fordert, als Aloes, L. Campechiani, Myrrhae, Opii, Ratanhiae, Columbo, Colocynthidis etc., werden die Genannten immer in gut getrockneten Stücken abgeben. Die Erfahrung hat gezeigt, dass grössere Mengen in Pulverform doch stets wieder zusammenbacken, während sich die Stückform gut hält. Für die Herren Apotheker ist es auch ein Leichtes, den jeweiligen Bedarf zu reiben. — *Extracta sicca cum Dextrino.* Es ist nicht möglich, diese nach Vorschrift der Pharmakopöe darzustellen, ohne dass sie schon nach kurzer Zeit feucht werden und zusammenbacken. Haltbare Extracte lassen sich nur erzielen, wenn ein gewöhnliches stärkemehlhaltiges Dextrin dazu verwendet wird. — *Ferrum citricum.* Nach der Vorschrift, wie sie in der Pharmakopöa gegeben, lässt sich ein lösliches Präparat nicht darstellen; die Gen. schliessen sich in Bezug hierauf dem von Hager in seinem Commentar Gesagten vollständig an. Die Pharmakopöa irrt mit der Angabe, dass es in kaltem Wasser leicht löslich sein solle, dies ist nur in heissem Wasser der Fall. — *Ferrum hydrogenio reductum.* Mit Hinweis auf den Hager'schen Commentar, sowie den in der Pharmaceutischen Zeitung Nr. 99 vorigen Jahres, veröffentlichten Aufsatz kann hier nur nochmals wiederholt werden, dass ein reines Präparat von schwarzer Farbe und sonstigen geforderten Eigenschaften nicht zu liefern ist. — *Glycerin.* Nach den vorgeschriebenen Eigenschaften will die Pharmakopöa nur destillirtes Glycerin zulassen, aber auch dieses reducirt stets Silber, es hängt dies nur davon ab, in welcher Weise die Prüfung mit Silber und Ammoniak vorgenommen wird, und wäre es deshalb unbedingt nothwendig, dass dieselbe in der Pharmakopöa mehr präcisirt würde. In Betreff der an dieses Präparat zu stellenden Anforderungen bezieht man sich auf Hager's Commentar, 2. 112 flg., und mag hier nur noch erwähnt sein, dass man in jedem Glycerin bei sehr genauer Prüfung Kalk und Chlor in Spuren finden wird. — *Kalium bromatum.* Die vorgeschriebene Prüfung auf Chlor ist unbestreitbar zu difficil. Es ist den Genannten noch kein Bromkalium des Handels unter die Hand gekommen, welches dieselbe bestanden hätte, und ist auch in der That nicht abzusehen, was eine Spur Chlor bei diesem Präparate schaden sollte. Auffallend bleibt auch, dass die Pharmakopöa sich hier so ungemein streng zeigt, während sie bei den zur Darstellung des Bromkali dienenden Stoffen, wie Kalium carbonicum und Brom, weit nachsichtiger ist. So gestattet sie z. B. bei ersterem etwas Chlorgehalt, und auch bei letzterem sagt sie nichts gegen Chlor, obwohl bekanntlich im Handel kein chlorfreies existirt — *Magnesia lactica.* Es bedarf wohl kaum noch der Erwähnung, dass ein Irrthum vorliegt in der Forderung, dass der

Glührückstand 50 p. c. betrage. — *Magnesia sulphurica.* Dieses Salz soll, wie aus der vorgeschriebenen Prüfung mit kohlensaurem Baryt zu schliessen, ohne jede Spur von schwefelsaurem Alkali sein. Abgesehen davon, dass eine solche Reinheit bei einem zu medicinischen Zwecken gebrauchten Salze, welches zudem sehr viel im Handverkaufe als Hausmittel gekauft wird, gar nicht nöthig ist, ist bis jetzt überhaupt noch keins gefunden, welches die genannte Reaction ausgehalten hätte, und ist auch sehr zu zweifeln, ob sich ein solches überhaupt im Grossen darstellen lässt. Selbst die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte schwefelsaure Magnesia genügt nicht der Probe. — *Morphium muriaticum.* Als Kriterium der Güte und Reinheit ist wiederum die Löslichkeit in 20 Thln. kaltem Wasser gewählt. Erfahrungsgemäss hängt aber die Löslichkeit mit der Krystallisation eng zusammen, so dass ein vollkommen chemisch reines salzsaures Morphium, welches aus langsam ausgeschiedenen und dadurch harten Krystallen besteht, nicht im angegebenen Verhältnisse löslich sein kann, wogegen das gleiche Präparat, fein gerieben, dieser Vorschrift Genüge leistet. — *Natrium pyrophosphoricum ferratum.* Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass diese Verbindung bei längerer Aufbewahrung ihre Löslichkeit mehr u. mehr verliert, selbst in gut geschlossenen Gefässen. — *Stibium sulphuratum aurantiacum.* Ob sich ein Präparat darstellen lässt, welches den theoretischen Anforderungen der Pharmakopöa entspricht, mag dahin gestellt bleiben. Nach den bisherigen Erfahrungen reagirt selbst der in kleinen Mengen mit besonderer Sorgfalt bereitete Goldschwefel nach einiger Zeit etwas sauer, auch wenn er unmittelbar nach der Darstellung vollkommen neutral war, und löst sich auch nicht vollständig in Kalilauge. — *Strychin und Salze.* Da die letzten Antheile des Brucins nur mit grossem Substanzverluste u. folglich auch erheblicher Preiserhöhung wegzubringen sind, kann der Forderung, dass die Lösung in verdünnter Salpetersäure farblos sei, nicht genügt werden und dürfte eine schwachrothe oder brennrothe Farbe nicht zu beanstanden sein. — *Zincum oxydatum.* Hier ist ein schwacher Kohlensäuregehalt nicht zu vermeiden, da, um das Präparat weiss zu erhalten, die Temperatur beim Ausglühen nicht hoch gesteigert werden darf. (N. Jahrb. Pharm. **40**. 236.)

7. Analytische Chemie.

Jul. Löwe, Zur *Analyse des Bleiglanzes.* Sehr viele natürliche Bleiglanze zeigen bei der Untersuchung einen bald geringeren, bald grösseren Gehalt an schwefelsaurem Blei und in den mehr verwitterten Stücken genannten Minerales kann man selbst gewichtlich leicht die Menge des schwefelsauren Bleies bis zu mehreren Procenten constatiren. Für hüttenmännische Zwecke genügt es vielleicht in manchen Fällen nur den Bleigehalt des Minerales quantitativ festzustellen; allein bedingungslos bleibt in doppelter Beziehung dabei die genaue Prüfung der Gangart (Bergart), sobald die Bestimmung des Bleigehaltes auf nassem Wege und zwar mittels Salpetersäure zur Ausführung kam, wie Vf. dieses bereits früher (C.-Bl. 1873. 617) angegeben hat. In mineralogischer oder in analytischer Beziehung kann es von Interesse oder Bedingung sein, den Gehalt des natürlich vorkommenden schwefelsauren Bleies in dieser oder jener Sorte Bleiglanz qualitativ oder quantitativ festzustellen und erfüllt für diesen Fall eine Lösung von umkrystallisirtem unterschwefligs. Natrium auch hier den gewünschten Zweck. Man darf nur das fein gepulverte Mineral mit einer kalten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ein- bis zwei Mal unter Umrühren zusammenstellen, dann den natürlichen Rückstand des so gereinigten Bleiglanzes auf einem Filter sammeln und mit kaltem Wasser gut aussüssen, um diesen von jeder Spur schwefelsauren Bleies auf angegebene Art befreit zu haben, während das letztere Salz in der Lösung des unterschwefligs. Natriums entweder qualitativ oder quantitativ aus der Gegenwart des Bleies zu bestimmen ist. Für die quantitative Feststellung des schwefelsauren Bleies dürfte hier in manchen Fällen das Verfahren genügen, nämlich die Menge des genannten Salzes aus dem Gewichtsverluste festzustellen, welchen eine fein gepulverte, getrocknete und gewogene Probe fraglichen Minerales vor und nach der Behandlung mit der Auflösung des unterschwefligs. Natriums erlitten. Somit käme die Auflösung des unterschwefligs. Natriums bei der Analyse des Bleiglanzes in manchen Fällen mit Vortheil zur doppelten Anwendung, nämlich einmal vor der Zersetzung des Minerales zur Ermittelung des Gehaltes des natürlich vorkommenden schwefels. Bleies, das zweite Mal hingegen nach der Zersetzung und Auflösung mittels Salpeters. zur Extraction des bei der Oxydation entstandenen schwefels. Bleies aus der meist restirenden Gangart. (Pol. J. **211**. 192.)

L. Siebold, Zur *Prüfung des Harns auf Eiweiss und Zucker.* Vf. macht folgende Vorschläge, welche es auch dem nicht erfahrenen Chemiker ermöglichen, Täuschungen zu vermeiden. Zur Eiweissprobe fügt man dem Harn so viel Ammon zu, bis er eine schwach alkalische Reaction zeigt, filtrirt, macht mit verdünnter Essigsäure schwach sauer und erhitzt einen Theil der Mischung zum Kochen. Nun vergleicht man die erhitzte Flüssigkeit mit der in einem anderen Reagensglase befindlichen kalten, wobei man die leiseste Trübung genau erkennt. — Zur Prüfung auf Zucker hält Vf. die von Roberts modificirte Kupferprobe für die beste, da sie einen ungewohnten Analytiker in den Stand setze, $^1/_{30}$ p. c. Zucker

nachzuweisen, während der Geübte auf $^1/_{40}$ p. c. ohne Besorgniss prüfen könne. Man erhitzt in einem Reagensglase etwa 6—8 C.-C. Fehling'scher Lösung bis zum Kochen und fügt dann 5—10 Tropfen des zu untersuchenden Harnes zu. Enthält derselbe reichlich Zucker, so bildet sich ein gelblicher bis ziegelrother Niederschlag. Tritt diese Reaction nicht ein, so prüft man auf Zuckerspuren, indem man noch 3—4 C.-C. Harn der heissen Flüssigkeit zusetzt, abermals bis zum Kochen erhitzt und dann bei Seite stellt. Zeigt sich die erkaltete Flüssigkeit nicht milchig, so ist der Harn entweder ganz frei von Zucker oder er enthält wenigstens nicht $^1/_{40}$ p. c. (N. Jahrb. Pharm. **40**. 326.)

A. M. Read, *Unterscheidung von Kreosot und Carbolsäure.* Vf. hat die bisher gebräuchlichen Unterscheidungsmethoden von Kreosot und Carbolsäure ungenügend befunden und besonders auch das von Marson angegebene Verhalten des reinen Kreosots zum Glycerin als wenig brauchbar erkannt. Nach Read's Versuchen löst sich sowohl gewöhnliches Kreosot des Handels als Merk'sches Kreosot in Glycerin, während das Kreosot von Marson allerdings in demselben unlöslich war. Wurde zu Marson's Kreosot in der Mischung mit Glycerin Carbolsäure hinzugefügt, so trat, wenn der Zusatz 23 p. c. betrug, eine klare Lösung ein. Wasserzusatz zu der Glycerinlösung des Kreosots macht dieselbe trübe und bedingt rasch Abscheidung des Kreosots, während auf eine Lösung von Carbolsäure in Glycerin Wasser keinen Einfluss ausübt. Nach Read ist das Verhalten der Carbolsäure zu Ammoniakflüssigkeit als Kriterium für Carbolsäure und Kreosot vielleicht zu benutzen. Carbolsäure löst sich entgegen manchen Angaben in den Lehrbüchern der Chemie in conc. Ammoniakflüssigkeit leicht auf und nimmt nach einigen Stunden eine schöne violettblaue Farbe an, während Kreosot sich in Ammoniakflüssigkeit nicht auflöst, aber damit nach kurzer Zeit sich hellblau färbt. Letztere Reaction giebt sowohl Marson's als Merk's Kreosot und erstere scheint nach den Versuchen des Vf. nicht von Verunreinigungen der Carbolsäure herzurühren, sondern macht sich auch an gereinigter Carbolsäure geltend. (Americ. J. of Pharm.; N. Jahrb. Pharm. **40**. 324.)

Aug. Husemann, Beitrag zur *Trinkwasseranalyse.* Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Chur. (N. Jahrb. Pharm. **40**. 296.)

A. H. Allen, Ueber den *Nachweis der Verfälschung des Thees.* (Pol. J. **211**. 237.)

Th. Diez, Ein Beitrag zur *Mehluntersuchung.* (N. Jahrb. Pharm. **40**. 313.)

N. Borodulin, Ueber die *Bestimmung mineralischer Bestandtheile im Safte der Runkelrüben.* Der Saft wird eingedampft, verkohlt und unter Zusatz von Schwefelsäure verbrannt. Die erhaltene Asche (R_2SO_4) wird in einer dem ursprünglichen Volumen des Saftes gleichen Menge Wassers gelöst und durch Bestimmung des spec. Gewichtes dieser Lösung die Menge der vorhandenen Asche ermittelt. Vf. findet, dass der auf diese Weise bestimmte procentische Gehalt an Asche, berechnet auf die Oxyde R_2O, sich in ziemlich regelmässiger Abhängigkeit von dem Zuckergehalt der Rüben befindet. Diese Abhängigkeit wird durch eine einfache empirische Formel ausgedrückt. (Ber. chem. Ges. **6**. 1207.)

8. Technische Chemie.

R. Siemens, Ueber den *Hunt- und Douglaskupferprocess.* Das im Jahr 1869 in Canada und später auch in den Vereinigten Staaten und in England patentirte neue Verfahren zur Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen auf nassem Wege von T. Sterry Hunt und James Douglas jun. gründet sich bekanntlich auf die Wechselwirkung zwischen Eisenchlorür und Kupferoxyd (Pol. J. **96**. 132 u. 457, **207**. 60). Es bildet sich Eisenoxyd, welches sich aus der Flüssigkeit ausscheidet, während Kupferchlorür und Kupferchlorid zu gleichen Molekülen in Lösung gehen:

$$2FeCl_2 + 3CuO = Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + Fe_2O_3.$$

Das gebildete Kupferchlorür soll durch gewisse Haloïdsalze ($CaCl_2$ oder NaCl) in Lösung gebracht werden. So interessant diese Reaction ist, auf welche schon Meyer (B.-u. Hüttenm. Z. 1862. 182) aufmerksam gemacht hat, und welche auch schon seit Jahren veranlasste, dass die bei dem Auslangen des Kupfers mit Salzsäure nach der Cementation durch Eisen erhaltenen sog. „Mutterlaugen", welche eine nicht unbeträchtliche Menge von Eisenchlorür enthalten, dem Betriebe immer wieder zugeführt wurden, so glaubt Vf. doch nicht, dass sie für die Praxis einer solchen Zukunft entgegen sieht, als man auf den ersten Blick anzunehmen sich berechtigt glauben sollte. Man konnte gewiss in diesem Verfahren mit Freuden einen neuen Gedanken begrüssen, der uns dem so vielfach angestrebten Problem: „ein Verfahren des Ausbringens des Kupfers auf nassem Wege auszumitteln, bei welchem die Carbonate der alkalischen Erden auf das Lösungsmittel den möglichst geringen schädlichen Einfluss ausüben", um einen grossen Schritt näher gebracht hätte. Und in der That wird der Kalkstein von dieser Lauge nur äusserst wenig angegriffen. Es stellen sich jedoch dem Verfahren verschiedene Schwierigkeiten entgegen, welche in der Praxis in gewissen, hier näher zu beleuchtenden Fällen nicht überwunden werden können. Die Erze, welche Malachit u. Lasur enthalten, werden in den meisten Fällen behufs des Auslaugens wohl nicht zu Pulver gemahlen, sondern, wie auf den Nieder-Marsberger Hütten, in 9—12 C.-C. grosse Graupen

zerkleinert, die das Auslaugen bedeutend erleichtern, und da die beiden genannten Kupferverbindungen in den meisten Fällen (besonders beim Kieselschiefer) als dünner Ueberzug auftreten, so ist nicht zu befürchten, dass sie sich bei einer solchen gröberen Aufbereitung der Erze der Einwirkung der Lauge entziehen würden. Tritt jedoch die Eisenchlorürlauge von Hunt und Douglas an diese Verbindungen heran, so lagert sich an derselben Stelle, wo sich ein Molekül des Kupfercarbonates zersetzt und in Lösung übergeführt wird, ein Molekül Eisenhydroxyd ab, und diese dort abgelagerten Eisenhxdroxydmoleküle bilden im Verein mit der aus dem Kupfercarbonat austretenden Kohlensäure, welche sich als feine Bläschen zwischen ihnen hält, eine undurchdringliche Wand, welche die Kupferverbindungen vor dem weiteren Eingreifen der Lauge völlig schützt. Um diese Uebelstände zu vermeiden, müsste zunächst der Zusammenhang der Schicht der Kupferverbindungen gelöst werden, was durch ein Mahlen des Erzes zu Pulver geschehen könnte. Sodann müsste die Kohlensäure durch gelindes Zubrennen ausgetrieben werden, etwa indem man das Erz eine Stunde einer dunklen Rothgluth aussetzte, bei welcher Temperatur das Kupfercarbonat zersetzt wird, das Calciumcarbonat jedoch seine Kohlensäure noch nicht verliert. Diese beiden Operationen würden jedoch noch nicht hinreichen und ein Umrühren des Erzes beim Auslaugen würde nöthig sein, um der Lauge immer neue Angriffspunkte darzubieten und das Eisenoxyd zu verhindern, vor den Kupferverbindungen liegen zu bleiben. Dazu kommt endlich noch, dass das entstehende Kupferchlorür in der Kälte durchaus keine grosse Bereitwilligkeit zeigt in Lösung zu gehen und die Reaction dadurch sehr verlangsamt wird. Es wäre demnach ein heisses Auslaugen bei Weitem vorzuziehen, wie es denn auch die Erfinder vorzugsweise anzuwenden scheinen. Ein Nachwaschen des Erzes mit heisser Lauge scheint jedenfalls ganz unumgänglich. Feines Aufbereiten der Erze, Zubrennen, heisses Auslaugen, verbunden mit Umrühren des Inhaltes der Laugekästen, das sind nun aber Factoren, mit welchen man bei armen Erzen (und für solche sollen ja gerade die verschiedenen Methoden des Ausbringens des Kupfers auf nassem Wege vorzugsweise dienen) wohl schwerlich wird rechnen dürfen, wenn nicht die Kosten des Verfahrens den Werth des ausgebrachten Kupfers noch übersteigen, viel weniger eine Rentabilität in Aussicht stellen sollen. Ob man bei reichen Erzen, welche die Kosten tragen können, denn doch nicht lieber den Schmelzweg betritt, lässt sich natürlich nur nach den speciellen Verhältnissen des betreffenden Werkes beurtheilen. Schliesslich hat Vf. noch ein Bedenken Es wird schwer halten, den Kupfergehalt des Erzes mittels dieser Eisenchlorürlaugen so weit herabzubringen, wie man es bei dem Auslaugen mit Säuren gewohnt ist. Auf den Hütten zu Nieder-Marsberg (Westphalen), wo Malachit- und Lasur-haltiger Kieselschiefer im Gehalte von 1—2 p. c. Cu mit Salzsäure verlaugt wird, werden die Erze mit nur $^1/_4$ p. c. Kupfer über die Halde gestürzt. Mit den Hunt- und Douglas'schen Eisenchlorürlaugen den Gehalt so weit herab zu bringen, ist jedenfalls (wenn überhaupt) nur unter oben angeführten Bedingungen zu bewerkstelligen. Das Verfahren in seiner jetzigen Gestalt ist demnach nur für reichere Erze anwendbar und mag besonders für solche, die silber- und goldhaltig sind, eine bessere Zukunft haben. (Pol. J. 211. 184.)

Galton, *Ventilirender Kaminofen,* nach einem Berichte des General Morin. Dieser Kaminofen hat die Eigenthümlichkeit, dass ausser dem gewöhnlichen Rauchabzugsrohre noch ein Ventilationsrohr angebracht ist, so dass das untere in den freien Raum des Zimmers mündende Ende dicht über der Feuerstätte liegt und der obere Abzug durch Oeffnungen unterhalb der Decke des Zimmers bewirkt wird. Hierher stellt sich eine Circulation der warmen Luft im Zimmer her, und der Eintritt kalter Luft ist fast ganz vermieden. Der Ofen kann mit Steinkohlen, Coaks oder Holz geheizt werden. Im letzteren Falle wird es sich empfehlen, da das Holzfeuer zuweilen minder lebhaft brennt, also auch einen geringeren Luftzug erzeugt, mit Hülfe eines Registers den Zutritt der äusseren Luft zu reguliren. (Pol. J. 211. 178.)

Ueber Holzverkohlung im geschlossenen Raume,

von

Reinh. Freiherrn v. Reichenbach.

1. *Zur Geschichte des Gegenstandes.* Die ersten grösseren Holzverkohlungs-Ofen nach dem Principe der trocknen Destillation wurden, nachdem schon vor mehr als 70 Jahren Lebon bei Paris die ersten Versuche über diesen Gegenstand angestellt hatte, im Jahre 1819 zu Hausach im Badischen errichtet und waren, was den Verkohlungsprocess selbst anbelangt, vom besten Erfolge begleitet. Demungeachtet konnten sie sich damals nur wenige Jahre lang behaupten, weil die flüssigen

Nebenproducte, auf deren Gewinnung es vornehmlich abgesehen war, zu jener Zeit nur schwierig in grösserer Menge zu verwerthen waren.

Unter günstigeren Bedingungen wurden etwas später, vom Jahre 1823 an, zwei ähnliche, noch grössere Kohlenöfen zu Blansko in Mähren ins Leben gerufen, deren Betrieb fast 20 Jahre lang ununterbrochen fortgedauert hat. Hier wurde jedoch nicht weiches Holz, wie zu Hausach, sondern ausschliesslich hartes Holz (Buchenholz) im geschlossenen Raume verkohlt, weil das letztere bedeutend mehr Holzessig liefert. Man hatte inzwischen auch in der Reinigung des Holzessigs schon Fortschritte gemacht und erzielte namentlich durch die Verarbeitung desselben zu Bleizucker eine leichtere Verwerthung in grösserem Maassstabe. Ebenso fand der rohe Theer durch das Aufkommen der Gasbeleuchtung immer besseren Absatz. Dagegen blieb auch hier die grosse Masse der bei dieser Verkohlungsmethode entwickelten brennbaren Gase, welche ein Viertel vom Brennwerthe des Holzes selbst ausmachen, noch völlig unbenutzt, theils weil der Werth des Brennstoffes überhaupt weit niedriger stand, theils auch deshalb, weil das unregelmässige Auftreten dieser Gasmassen der praktischen Verwerthung derselben einige Schwierigkeiten in den Weg legte. Die Verwendung brennbarer Gase war damals überhaupt ein dem Hüttenwesen noch fast unbekanntes Problem. Aus diesem Umstande, und da später auch die Verkaufspreise des Bleizuckers weniger entsprachen, erklärt es sich, wenn eine günstigere Meinung von den Vortheilen der Holzverkohlung im geschlossenen Raume sich noch längere Zeit nicht Bahn brechen konnte, und scheinbar ein mehrjähriger Stillstand in diesem Industriezweige eingetreten ist.

In diesem Zeitraume, nämlich etwa seit 1840 bis heute, sind jedoch mancherlei anderweitige technische Fortschritte gemacht worden, welche dem in Rede stehenden Gegenstande erheblich zu Statten kommen und geeignet sind, denselben nunmehr in ein vortheilhafteres Licht zu stellen. Man hat gelernt, nicht allein den Bleizucker billiger zu erzeugen, sondern auch den rohen Holzessig selbst besser zu reinigen und ohne zu grosse Kosten in eine reine conc. Essigsäure umzuwandeln, welche zu verschiedenen Zwecken der Technik und selbst der Oekonomie verwendbar ist und zugleich die weiteste Fracht verträgt. Andererseits ist mittlerweile eine eigene sogen. Theer-Industrie entstanden, welche aus dem rohen Theere mancherlei nutzbare Substanzen, wie flüchtige Oele, Brennöl, Schmieröl, Paraffin, Pech, Russ etc. zu gewinnen versteht. Obwohl diese Industrie ihren Ausgangspunkt zunächst von den Steinkohlen und Braunkohlen und dem Steinöle genommen hat, so ist sie doch zugleich von grosser Bedeutung für die Verwerthung des Holztheeres, welcher sehr ähnliche Producte zu liefern vermag. Endlich spielen heut zu Tage die brennbaren Gase in der Metallurgie bereits eine so ausgedehnte Rolle, dass es genügt, auf eine neue mächtige Quelle derselben hinzuweisen, um der Beachtung derselben versichert sein zu dürfen.

2. *Ueber die Holzkohle.* Die Verkohlung im geschlossenen Raume kann nicht Anspruch darauf erheben, aus einer gegebenen Menge Holz mehr oder bessere Kohle zu erzeugen als die gewöhnliche Meilerverkohlung. Andererseits aber steht auch die von ersterer gelieferte Holzkohle in keiner Hinsicht der von letzterer gelieferten nach, wie man noch häufig behaupten hört. Wenn die Destillation des Holzes in einer kleinen Retorte ausgeführt wird, so kann es allerdings wohl geschehen, dass die Kohle wegen zu rascher Erzeugung etwas leichter und mehr locker ausfällt; nimmt man die Destillation aber in einem geschlossenen Verkohlungsofen vor, so wird die Kohle bei vielleicht 20 Mal längerer Destillationszeit ebenso dicht und fest, wie nur immer im besten Meiler. Die Erfahrung im Grossen hat dieses Verhalten der Kohle auch genugsam bestätigt, und es kann sogar als Thatsache hier angeführt werden, dass gegenwärtig auf einem Eisenwerke im Harze die nöthige Holzkohle im Wege der geschlossenen Verkohlung mittels Retorten dargestellt und im nahen Hohofen ohne irgend welchen Anstand für den Schmelzbetrieb verwendet

wird. Wenn rohes Holz in eisernen Retorten oder auch in gemauerten Oefen einer sehr langsamen trocknen Destillation unterworfen wird, so entweicht zuerst das hygroskopische Wasser; hierauf folgt sämmtliche Essigsäure als Holzessig, welcher allmälig stärker wird, bis er in einem gewissen Zeitpunkte wieder an Säure abnimmt. Alsdann erst beginnt die reichliche Bildung der sogen. Brandöle oder des Theeres, mit welcher gleichzeitig die Entwickelung der brennbaren Gase auftritt und der Verkohlungsprocess sich abschliesst.

Wird nun diese ganze Operation in dem Momente unterbrochen, wo aller Holzessig abgeschieden ist, und die Theerbildung eben beginnen würde, so verbleibt im Ofen oder in der Retorte ein Product, welches Rothkohle genannt wird und eine Art Halbkohle ist, die fast alle Bestandtheile des Theeres und des brennbaren Gases noch in sich enthält, während der weitaus grösste Theil des Wasser- und Essigsäure-Gehaltes entfernt ist. In den Schmelzschächten der Hohöfen hat sich nun diese Rothkohle als nicht minder wirksam erwiesen, wie die gewöhnliche oder schwarze Kohle. Sie unterscheidet sich jedoch von dieser durch ihre nachträgliche Entwickelung aller der brennbaren Gase und öligen Dämpfe, welche aus dem Meiler unvermeidlich in die Luft entweichen. Es kann daher bei der Verwendung von Rothkohle diese brennbare Gasmasse zugleich mit den übrigen Gichtgasen im Hohofen aufgefangen und für andere metallurgische Zwecke noch nutzbar gemacht werden.

3. *Ueber den Brennwerth der Gase von Holz oder von der Rothkohle.* Man kann 100 Pfd. rohes Holz betrachten als zusammengesetzt aus 40 Pfd. Kohlenstoff, 40 Pfd. chemisch gebundenem Wasser und 20 Pfd. hygroskopischem Wasser. Es ergiebt sich dann für solches Holz ein beiläufiger Brennwerth von 281600 Wärme-Einheiten.

Bei der vollständigen Verkohlung erreicht man nun z. B. aus hartem Holze im Mittel ein Ausbringen von 20 Pfd. Kohle, 5 Pfd. Theer und 4 Pfd. Essigsäure.

Nun ist der Brennwerth

von 20 Pfd. Kohle à 8000 W.-E. =	160000	W.-E.
von 5 „ Theer à 8000 „ =	40000	„
von 4 „ conc. Essigs. à 2816 W.-E. =	11264	„
Zusammen	211264	W.-E.

Es verbleibt daher für die ausserdem entwickelten brennbaren Gase des Holzes ein Brennwerth von 70336 W.-E.

um den ursprünglichen Wärmewerth des rohen Holzes von 281600 W.-E.

wieder herzustellen.

Wird nun dieselbe Holzmenge von 100 Pfd. blos in Rothkohle umgewandelt, welche im Wesentlichen als noch aus der reinen Kohle, dem Theer und den brennbaren Gasen (in fester Form) bestehend anzusehen ist, so ergiebt sich nach Obigem für diese Rothkohle (aus 100 Pfd. Holz entstanden) ein Brennwerth von 160000 + 40000 + 70336, zusammen 270336 Wärme-Einheiten.

Hieraus folgt nunmehr, dass der Brennwerth der Rothkohle noch gleich $^{27}/_{28}$ von dem des verwendeten rohen Holzes ist, während der Brennwerth der Schwarzkohle nur $^{16}/_{28}$ davon ist, dass also die absoluten Brennwerthe der Rothkohle und der Schwarzkohle aus derselben Holzmasse sich verhalten wie 27 zu 16, d. h. die gewöhnliche schwarze Kohle besitzt nur $^{16}/_{27}$ vom Brennwerthe der aus der gleichen Holzmenge gewinnbaren Rothkohle.

Es ergiebt sich ferner, dass die brennbaren Gase für sich allein einen Brennwerth gleich $^{7}/_{28}$ oder $^{1}/_{4}$ des rohen Holzes, aus welchem sie entwickelt wurden, und gleich $^{7}/_{16}$ der zugehörigen Schwarzkohle besitzen. Endlich werden dieselben Gase sammt den Theerdämpfen, mit denen sie sich gemeinschaftlich aus der Rothkohle

noch entwickeln lassen, einen Brennwerth von $^{11}/_{28}$ des rohen Holzes oder $^{11}/_{16}$ der entsprechenden Schwarzkohle behalten.

Demnach würde bei ausschliesslicher Verwendung von Rothkohle in den Hohöfen etc., anstatt der Schwarzkohle, durch die von der Gicht weiter abziehenden Gase und Theerdämpfe auf jede Klafter Kohlholz ein Brennwerth von $^{11}/_{28}$ oder nahe $^{2}/_{5}$ Klafter gewonnen oder mehr verfügbar gemacht, was bei einer jährlichen Verkohlung von 100000 Klaftern einem Werthe von fast 40000 Klaftern Holz gleich käme. Für weiches Holz würden sich die Verhältnisse nur wenig ändern, und zwar eher zu Gunsten der Rothkohle, indem solches Holz bei der trocknen Destillation beträchtlich mehr Theerdämpfe, dagegen weniger Essigsäure ausgiebt.

In Meilern kann die Rothkohle nicht wohl dargestellt werden, weil in diesen die Verkohlung von Ort zu Ort fortrückt und sich jedes Mal ganz vollendet, wogegen der Prozess im geschlossenen Raume durch die gesammte Holzmasse fast gleichmässig weiter schreitet und gleichzeitig verläuft. Eine nur partielle Verkohlung scheint sich beim Meilerbetriebe kaum bewirken zu lassen.

Die Rothkohle besitzt allerdings ein über die Hälfte grösseres Gewicht, als die aus der gleichen Holzmenge erzeugte Schwarzkohle. Allein dieses Mehrgewicht besteht nicht blos aus Wasser, wie im rohen Holze, sondern aus wohl brennbarer Substanz, welche daher den Transport ebenso gut lohnen muss, wie die reine Kohle selbst, unter der Voraussetzung natürlich, dass ihre nachmals entwickelten Gase zu entsprechender nutzbarer Verwendung gelangen. Dabei kommt der Rothkohle eine weitere Eigenschaft zu gute, die nämlich, dass sie noch viel fester und härter als die Schwarzkohle ist und daher, wie das rohe Holz selbst, bei weiteren Fahrten keinen merklichen Verlust durch Einrieb erleidet, welcher Verlust der üblichen Waldköhlerei so bedeutend zur Last fällt. Wo jedoch günstige Transportverhältnisse es gestatten, durch Benutzung von Flösserei oder Eisenbahnen, wird es stets am vortheilhaftesten bleiben, die trockne Destillation des Holzes in der Nähe der Hütte selbst vorzunehmen, man mag Rothkohle oder Schwarzkohle darstellen wollen.

4. *Ueber die Apparate zur Verkohlung im geschlossenen Raume.* Die Apparate für die trockne Destillation des Holzes sind entweder Retorten mit äusserer Heizung, oder eigentliche Kohlöfen mit innerer Heizung.

Die Retorten, gewöhnlich in Cylinderform, früher aus Gusseisen, jetzt besser aus starkem Eisenbleche gefertigt, eignen sich vorzugsweise für Orte, wo nur kleinere Quantitäten von Kohlholz aufzuarbeiten sind. In Gebirgsgegenden, wo es zuweilen schwierig ist, mehr als einige hundert Klafter jährlich auf einen bestimmten Punkt zusammen zu bringen, kann der Gebrauch von Retorten zweckmässig sein, weil sie sich unschwer an andere Orte versetzen lassen.

Die Kohlöfen passen besonders für solche Plätze, wo sich beträchtliche Holzmassen vereinigen lassen, und sind in sehr verschiedenen Dimensionen ausführbar, nachdem bereits dergleichen Oefen von 10 bis zu 40 Cubikklafter Fassungsraum längere Zeit hindurch in Betrieb gestanden haben. Sie bilden im Allgemeinen länglich vierseitige Räume, von senkrechten Mauern eingeschlossen und von oben gedeckt. Die Mauern werden aus gemeinen Ziegeln oder auch aus Bruchsteinen hergestellt, jedoch ohne allen Kalkmörtel, mittels Lehm und Quarzsand. Feuerfestes Material ist nicht erforderlich. Die Decke des Kohlofens ist entweder ein Gewölbe, oder sie besteht aus eisernen Platten, welche einst durch Bogen u. Ketten von oben getragen wurden, einfacher aber auf eisernen Trägern aufliegen. Solche flache Decken bieten den Vortheil, dass sie zur rascheren Abkühlung des Ofens dienen, indem sie nach Beendigung der Verkohlung mit Wasser übergossen werden.

Es giebt auch Kohlöfen, welche oben ganz offen sind, d. h. keine feste Decke haben, und in welchen das eingesetzte Holz oberhalb blos mit Kohllösche oder Erde bedeckt wird, ähnlich wie beim Meiler. Dergleichen Kohlöfen sind wohl am bil-

ligsten herzustellen; allein ihr Betrieb bedingt etwas mehr Handarbeit und einigen Verlust an Gasen. Gleichwohl sind dieselben für alle mehr isolirten u. abgelegenen Punkte passend u. anwendbar, ebenso wie Retorten, weil sie leicht in den kleinsten Dimensionen ausführbar sind. Augenscheinlich könnte man noch einen Schritt weiter gehen und sogar die Seitenwände solcher oben offenen Oefen aus Lösche herstellen. Man würde damit einer Form sich nähern, welche an die bekannten liegenden Werke erinnert.

Alle diese in verschiedener Weise gedeckten Verkohlungsöfen haben eine gleichartige Heizung gemeinsam, welche aus einer eisernen Röhrenleitung von 12—18 Zoll Durchmesser besteht, die von aussen durch die Seitenwand in den Ofenraum eintritt, am Boden desselben sich hinzieht und am anderen Ende wieder austritt, so dass das Feuer in den Röhren mit dem inneren geschlossenen Raume in keinerlei Berührung kommen kann. Solche Kohlöfen haben eine entfernte Aehnlichkeit mit gewissen Trockenöfen, wie sie z. B. zu Buchscheiden für Torf benutzt werden, mit dem Unterschiede, dass es dort Kanäle von Stein sind, durch welche die Heizung bewerkstelligt wird. Thönerne Röhren oder gemauerte Heizkanäle statt der eisernen Heizröhren bei den Holzkohlöfen zu verwenden, ist bis jetzt nicht versucht worden; doch dürfte ein solcher Versuch von Erfolg begleitet sein.

Die entweder durch Gewölbe oder durch ebene Eisenplatten gedeckten Kohlöfen sind gewöhnlich noch mit einem luftigen Holzdache versehen, welches zwar nicht unentbehrlich, aber von Nutzen ist, um vorzeitige Abkühlung des Ofens durch Regen oder Schneemassen zu verhindern.

Um die verschiedenen entwickelten Dämpfe und Gase abzuführen, dient ein gusseisernes Abzugsrohr, welches nahe am Boden beginnt, durch eine der Seitenwände aus dem Ofen geht und ausserhalb als längeres Kühlrohr durch ein Bassin sich fortzieht, das beständig mit frischem Wasser gespeist wird. Am Ende des Kühlrohres sammelt sich der niedergeschlagene Holzessig in grossen Bottichen an, welche in den Erdboden eingesenkt sein können, während die flüchtigen Gase bis zu dem Orte fortgeleitet werden, wo sie noch zu nutzbarer Verbrennung gelangen. In Ermangelung jeder passenden Verwendung als Brennstoff können diese Gase noch zur Gewinnung eines feinen Russes benutzt werden.

5. *Ueber die Apparate zur Verarbeitung des rohen Holzessigs.* Die erste Verarbeitung des rohen Holzessigs geschieht in der Regel durch Umwandelung desselben in essigsauren Kalk, welcher unter dem Namen Rothsalz bereits eine Handelswaare ist und in den Färbereien gebraucht wird. Es lässt sich aber aus diesem Rothsalze sofort die reine conc. Essigsäure gewinnen, deren Verbrauch in der Technik, wie auch in der Oekonomie in fortwährender Zunahme begriffen ist.

Zur Erzeugung des Rothsalzes bedarf es einiger Handpumpen und hölzerner Bottiche, in welchen zunächst nur die Vermischung des Holzessigs mit dem Kalke vorgenommen wird. Die so erhaltene Lauge wird in eisernen Kesseln eingedampft und die noch feuchte Salzmasse auf flachen Pfannen vollends eingetrocknet. Diese Operation ist so einfach, dass sie überall gleich bei den Kohlenwerken auch von weniger gewandten Arbeitern besorgt werden kann. Das gewonnene getrocknete Rothsalz lässt sich nunmehr leicht von den einzelnen Erzeugungsorten im Walde nach einem entfernteren Sammelpunkte hinführen, wo die weitere Darstellung von reiner Essigsäure aus demselben bequemer durchgeführt werden kann. In dieser Absicht wird das Rothsalz mittels Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt, wobei die erstere in sofern vorzuziehen ist, als sie billiger ist und eine so stark conc. Essigsäure zu liefern vermag, dass sie nunmehr die weitesten Frachten verträgt. Die erste Destillation der Essigsäure erfolgt gleichfalls aus eisernen Gefässen, die zweite Destillation oder die Rectification aus kupfernen Blasen mit Vorlagen von Zinn oder aus Glasretorten.

Unter gewissen Umständen, namentlich auf grösseren Platzköhlereien, kann es von Vortheil sein, einen Theil des Holzessigs zu essigs. Bleioxyd oder Bleizucker

zu verarbeiten. Zu dem Ende wird der rohe Holzessig vorerst aus eisernen Blasen langsam abdestillirt und sodann zur Auflösung von Bleiglätte verwendet. Die erhaltene Bleilösung wird in kupfernen Pfannen eingedampft und zur wiederholten Krystallisation gebracht, deren Ergebniss sofort verkäufliche Waare ist. Uebrigens kann der Bleizucker auch weiter zu Bleiweiss umgewandelt werden.

Was den Holztheer betrifft, so kann er ebenfalls im Wege der Destillation zu verschiedenen Nutzartikeln, wie Brennöl, Schmieröl, Kreosot, Pech oder zu Russ verarbeitet werden. Da indessen der Theer oft schon im rohen Zustande guten Absatz findet, so wird das nähere Verfahren übergangen. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Platinfabricate von Johnson, Matthey u. Co. in London und besonders über eine Legirung von Platin und Iridium. Die vorgenannte Firma hatte in Wien neben einem mit mehreren Verbesserungen versehenen Platinapparate für Schwefelsäurefabriken (in welchem täglich 200 Ctr. Schwefels. concentrirt werden können, und welcher für 99500 Fr. an die chemische Fabrik von E. Seybel in Liesing bei Wien verkauft wurde), einem grossartigen Block von reinem Palladium im Werthe von 48000 Fr. (dem Rückstande von der Verarbeitung einer Quantität Rohplatin und Gold im Betrage von 26000000 Fr.) und einem 4728 Grm. schweren Stück gediegen Platin (dem zweitgrössten Stück dieser Art) eine Legirung von Platin und Iridium in bestimmtem Verhältniss ausgestellt, welche selbst von Königswasser nicht angegriffen wird. Johnson und Matthey verarbeiten diese Legirung zur Darstellung von Zündlöchern für schweres Geschütz und zu Normalmaassen und -Gewichten, wie sie die Pariser internationale Commission angeordnet hat. Die übrigen Platinfabricate des Hauses sind bekannt; wir heben nur noch die zweckmässige Vorrichtung zum Probiren der Goldlegirungen hervor, wo die einzelnen Proben, in Platinkörbchen abgewogen, alle zugleich in eine mit Salpetersäure gefüllte Platinwanne eingetaucht werden, wobei das Silber gelöst wird und das Gold zurückbleibt. Durch ein unausgesetztes Vorwärtsstreben hat das Haus Johnson, Matthey u. Co. das Monopol der französischen Fabrikanten gebrochen und seinen Pariser Concurrenten (Desmoutis, Quennessen u. Co.) weit überflügelt. (Beilstein: Die chem. Grossind. auf d. Weltausst. zu Wien 1873.)

Technische Notizen.

Email cloisonné und champ-levé. Diese Ausdrücke, welche sich nicht selten bei Email-Arbeiten in den Museen etc. finden, werden von **Elkington** folgendermassen erklärt. Die Emails im Allgemeinen können in zwei Hauptklassen eingetheilt werden, und zwar in cloisonné und champlevé. Das Cloisonné ist weitaus das am meisten geschätzte Email, da seine Erzeugung grössere Geschicklichkeit und ausserdem mehr Geduld seitens des Arbeiters erfordert. Nimmt man z. B. eine Platte, die auf diese Weise emaillirt werden soll, so wird zuerst auf dem Metalle die Zeichnung (Blumen, Vögel u. dgl.) sehr fein aufgetragen, und dann sehr dünner Gold- oder anderer Drath mit der Hand oder mittels Zängelchen so gebogen, wie die Linien der Verzierung gezeichnet sind. Der auf diese Weise zu einer Form gebogene Drath wird dann auf die Platte gelöthet, so dass er der Zeichnung in ihrer ganzen Feinheit folgt, was eine grosse Sicherheit der Hand erheischt. Von der Genauigkeit der Drathlinien hängt das Zustandebringen des Dessins ab. Die Platte ist nun zum Emailiren fertig; es müssen alle die kleinen Fächer, welche mittels des Drathes von einander geschieden wurden, ausgefüllt werden. Die Farben werden zu einem dünnen Brei angerührt und in die verschiedenen Zellen (cloison = Verschlag, Scheidewand) eingefüllt. Hierauf wird die Platte in einem besonders dazu hergerichteten Ofen einem hohen Hitzegrad ausgesetzt, bis alle Farben vollständig geschmolzen sind, wornach sie alsdann herausgenommen und gekühlt wird. Dieser Theil des Verfahrens wird viele Male wiederholt; denn es bedarf mehrmaligen Schmelzens, bis die Zellen ordnungsmässig ausgefüllt sind. Nachdem man dies erreicht hat, wird der Process dadurch vollendet, dass man, um eine gleichmässige Oberfläche des Ganzen herzustellen, das Email glatt streicht und polirt (the whole is stoned down). Beim Champ-levé-Process wird kein Drath angewendet, sondern man schneidet die Felder, welche man mit Email füllen will, mit dem Grabstichel im Metalle aus und verfährt dann ganz so, wie beim Cloisonné-Process. (Hannov. Wochenbl. f. H. u. Gew.; Pol. C.-Bl. 27. 1440.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 12. **Chemisches** 25. März 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber Holzverkohlung im geschlossenen Raume, von Reinh. Freiherrn v. Reichenbach. (Schluss.) — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

K. Puschl, Bemerkung zur *spec. Wärme des Kohlenstoffes.* Nach H. F. Weber's experimenteller Formel für die spec. Wärme des Diamantes (C.-Bl. 1872. 369) ist diese eine völlig anomale; sie hat bei 0° C. den kleinen Werth 0,0947 (gegen 0,52 nach dem Gesetze von Dulong und Petit) und nimmt sehr rasch für höhere Temperaturen zu, für tiefere ab. Aehnliches findet Weber auch für die undurchsichtigen Modificationen des Kohlenstoffes. Für diese Anomalie giebt nun der Vf. nach seiner schon früher dargelegten Wärmetheorie (Wien. Sitzungsber. Juni 1870) eine Erklärung, wodurch sie mit einer anderen merkwürdigen, aber bisher nur an undurchsichtigem Kohlenstoffe beobachteten Thatsache in Zusammenhang käme. Nach der Ansicht des Vfs. enthält jeder Körper, abgesehen von der Bewegung seiner Atome, eine gewisse Summe lebendiger Kräfte in der Bewegung des zwischen diesen vorhandenen Aethers, also eine gewisse, von den Oberflächen seiner Atome gegenseitig hin und her geworfene Strahlenmenge, gegen welche die Summe der lebendigen Kräfte der gleichfalls beweglichen Atome in der starren Aggregatform nur klein ist. Diese innere Strahlenmenge ist bei gegebener Temperatur proportional der Opacität der Atome für die bezüglichen Strahlengattungen. Damit verschiedene Körper hinsichtlich ihrer Wärmemenge unter gleichen Bedingungen stehen, ist daher auch nöthig, dass ihre Atome für die vorkommenden Wärmegattungen gleich opak seien. Für die Atome der Metalle ist diese Bedingung erfüllt; sie sind, wie es scheint, für die gewöhnliche Wärme nahe vollkommen opak, und aus diesem Grunde genügen sie übereinstimmend dem Gesetze von Dulong und Petit. Ein Körper dagegen, dessen Atome in niederem Grade opak wären, würde bei gleicher Temperatur nur eine kleinere Strahlenmenge zwischen seinen Atomen angesammelt enthalten, als wenn er metallisch wäre. Hätte er nämlich bei vollkommener Opacität seiner Atome die spec. Wärme c und ist β der wirkliche Opacitätscoëfficient derselben, so ist seine spec. Wärme $= \beta c$, und da hier β jedes zwischen 0 und 1 liegenden Werthes fähig ist, so kann auf solche Weise die spec. Wärme eines Körpers, mit einem Metalle verglichen, in einem ganz beliebigen Grade zu klein und sogar nahe Null sein. Insofern mit der Temperatur die Zusammensetzung der Wärmestrahlen wechselt, kann der gedachte Körper für seine innere Strahlung bei höheren Temperaturen mehr opak sein als bei niedrigen; es würde dann der Opacitätscoëfficient β, also auch die spec. Wärme βc mit der Temperatur wachsen und dieselbe sich ihrem verlangten Werthe c nähern.

Zur Erklärung der spec. Wärme des Diamantes ist es demnach nöthig, anzunehmen, dass er für seine innere Strahlung bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger opak sei als ein Metall, und dass er für dieselbe desto mehr opak sei, je höher die Temperatur ist. Der Vf. schliesst hieraus, dass der Diamant von dunkler Wärme desto reichlicher durchstrahlt wird, je niedriger die Temperatur ihrer Quelle ist, mit anderen Worten, dass seine Opacität für dunkle Wärme mit der Temperatur ihrer Quelle zunimmt. Eben solches müsste aus dem gleichen Grunde von den übrigen Modificationen des Kohlenstoffes gelten, mit dem Unterschiede, dass die Opacität des durchsichtigen Diamantes für eine gewisse dunkle

Wärmegattung ein Maximum haben muss, welches bei den undurchsichtigen Kohlenstoffarten nicht zu erwarten steht. In der That spricht dafür bereits die von Melloni u. Forbes gemachte Beobachtung, dass berusstes Steinsalz von der Wärme in desto höherem Grade durchstrahlt wird, je niedriger die Temperatur ihrer Quelle ist. Bei der Wichtigkeit, welche ein solcher Zusammenhang scheinbar isolirter Eigenthümlichkeiten für die Wärmetheorie haben würde, hält es der Vf. für wünschenswerth, dass Physiker, denen das nöthige Versuchsmaterial zu Gebote stände, sich zur Untersuchung des Diamantes und überhaupt des Kohlenstoffes bezüglich seiner Durchstrahlbarkeit für Wärme veranlasst sehen möchten. (Wien. Anz. 1874. 21.)

J. Puluj, Versuche zur Bestimmung der *Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur*. Vf. benutzte zu seinen Transspirationsversuchen einen Apparat, wie ihn v. Lang zu ähnlichen Versuchen angewendet hatte und der im Wesentlichen aus einer in Centimeter getheilten Manometerröhre und einer mit derselben verbundenen Capillare besteht, durch welche die Luft transpirirt, wenn das Wasser in der Manometerröhre fällt. Die Beobachtung der Wasserstände in der Manometerröhre und der entsprechenden Transpirationszeiten lässt die Reibungsconstante mit Hülfe des Poisseuille'schen Gesetzes berechnen. Derartige Versuche, im Ganzen 20, wurden bei verschiedenen Temperaturen von 13°,4 — 27°,2 C. angestellt und die gefundenen Reibungscoëfficienten mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate nach der Formel

$$\eta = A + B\vartheta$$

berechnet. Die Rechnung ergab

$$\eta = 0{,}00017889 + 0{,}00000042799\,\vartheta$$

Der hieraus für $\vartheta = 0°$ C. resultirende Werth

$$\eta_0 = 0{,}00017889$$

stimmt gut mit den Resultaten der Versuche, welche Meyer nach zwei verschiedenen Methoden mit grosser Genauigkeit bestimmte. Nach einer Beobachtungsmethode fand er:

$$\eta_0 = 0{,}000171,$$
$$\eta_0 = 0{,}000174,$$
$$\eta_0 = 0{,}000170,$$

nach einer anderen

$$\eta_0 = 0{,}000174$$

und aus Grahams Transspirationsversuchen für 15°5 C.

$$\eta = 0{,}000178$$

Bringt man die frühere Gleichung auf die Form

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\vartheta)^n$$

worin α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bedeutet, so erhält man

$$n = 0{,}652776,$$

mit dem wahrscheinlichen Fehler

$$R = \pm\, 0{,}020893$$

und den Fehlergrenzen

$$0{,}018544,$$
$$0{,}023242.$$

Man bleibt daher noch innerhalb dieser Fehlergrenzen, wenn man

$$n = \frac{2}{3}$$

setzt, somit

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\vartheta)^{\frac{2}{3}}$$

Die von der Hypothese der molecularen Stösse ausgehende Theorie der Gase führt bekanntlich zum Gesetze, dass die Reibungsconstante der Luft der absoluten Temperatur proportional sein soll, d. h.

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\vartheta)^{\frac{1}{2}}$$

Diesem Gesetze steht das eben erwähnte, nach welchem die Reibungsconstante der $\frac{2}{3}$ Potenz der absoluten Temperatur proportional ist, viel näher als die älteren Bestimmungen

von Maxwell $\eta = \eta_0 (1 + \alpha\vartheta)$
von Meyer $\eta = \eta_0 (1 + \alpha\vartheta)^{\frac{1}{2}}$

und spricht zu Gunsten der Maxwell'schen Theorie, somit auch für die Richtigkeit der Hypothese der molecularen Stösse. (Wien. Apz. 1874. 24.)

W. C. Röntgen und **F. Exner**, Ueber die Anwendung des *Eis-Calorimeters zur Bestimmung der Intensität der Sonnenstrahlung*. Es ist bekanntlich erst seit Einführung des Pouillet'schen Pyrheliometers möglich, die Intensität der Sonnenstrahlung direct in Calorien zu messen; da jedoch die Beobachtung mit diesem Instrumente eine Temperaturerhöhung desselben über die Temperatur der Umgebung voraussetzt, wodurch ein stets variabler Wärmeaustausch zwischen demselben und der Umgebung bedingt wird, der durch Correctionsbeobachtungen nur näherungsweise bestimmbar ist, so liegt hierin ein principieller Mangel der Methode. Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, unter Anwendung des Principes des Eis-Calorimeters ein Instrument so zu construiren, dass es die Intensität der Sonnenstrahlung direct in Colorien zu messen gestatte, ohne dabei irgend welcher Temperaturänderung zu unterliegen. Wenn auch der vorläufig angewendete Apparat noch nicht frei von allen Mängeln ist, so hat sich doch das Princip desselben bei zahlreichen Versuchen als ein zu genauen Messungen sehr empfehlenswerthes bethätigt. Zu bemerken ist noch, dass die mit demselben erhaltenen Werthe der Intensität der Sonnenstrahlung nicht unbedeutend grösser sind, als die von Pouiller angegebenen, obwohl sie der Natur des Apparates nach keinesfalls zu gross, sondern im Falle einer Fehlerhaftigkeit jedenfalls noch zu klein sind. (Wien. Anz. 1874. 40.)

Stefan, Zur *Theorie der magnetischen Kräfte*. Diese Untersuchung besteht aus drei Theilen. In dem ersten „über die *Berechnung der magnetischen Kräfte elektrischer Ströme*" wird nachgewiesen, dass die Aequivalenz zwischen den von Magneten und Systemen elektrischer Ströme ausgehenden Kräften nicht nur, wie bekannt, im äusseren, sondern auch im inneren Raume eine vollständige ist und dass in diesem die Wirkung eines Magnetes auf einen ausserhalb seiner Elemente liegenden Punkt unterschieden werden muss von der auf einen innerhalb derselben befindlichen. Es wird eine einfache Regel zur Berechnung der elektromagnetischen Kräfte aufgestellt und speciell bemerkt, dass das Innere einer in Parallelkreisen umströmten Kugel ein homogenes magnetisches Feld bietet, dass dieselbe Eigenschaft auch einem Ellipsoid zukommt und solche Stromsysteme Galvanometer- und Magnetisirungsspiralen von constanter Kraft liefern. — In dem zweiten Theile „über die *Wirkung eines Magnetes auf einen inneren Punkt*" wird dieses schon im ersten Theile berührte Problem eingehender behandelt. Es wird nachgewiesen, dass die Wirkung eines Magnetes auf einen inneren Punkt durch das magnetische Potential nicht vollständig bestimmt ist, dass neben den durch dieses Potential gegebenen Kräften noch andere thätig sind, nach Richtung und Grösse verschieden, je nachdem der afficirte Punkt innerhalb oder ausserhalb eines Moleküles des Magnetes sich befindet. Diese Kräfte sind abhängig von der Gestalt und der Lagerung der Moleküle und so beschaffen, dass die Summe ihrer Arbeiten auf einer endlichen Bahn Null ist. Nur wenn der Magnetismus der Moleküle aus elektrischen Strömen besteht, ist letzteres allgemein nicht der Fall und fordert das Princip der Erhaltung der Arbeit das Auftreten von Inductionsströmen. — Der dritte Theil hat die „*Theorie der magnetischen Induction*" zum Gegenstande. Die Basis derselben bildet der im zweiten Theile gefundene Satz über die Wirkung eines Magnetes auf einen Punkt im Innern eines seiner Moleküle. Auf Grundlage dieses Satzes können die allgemeinen Gleichungen der Theorie der magnetischen Induction und der mit ihr identischen Theorie der dielektrischen Polarisation unmittelbar aufgeschrieben und mit Hülfe einiger im ersten Theile gefundener Sätze einige Probleme über die Magnetisirung einer Kugel, eines Ellipsoides, eines Ringes ohne weitere Rechnung erledigt werden. Es werden dann mehrere Versuchsreihen discutirt, aus denen sich ergiebt, dass alle Eisen- und Stahlsorten dasselbe Maximum der Magnetisirung zulassen, dass der Widerstand des Eisens und Nickels gegen die Magnetisirung anfänglich sehr gross ist, dann abnimmt bis zu einem kleinsten Werthe, welcher erreicht wird, wenn das inducirte magnetische Moment ein Drittel seines Maximums erreicht, u. dass von da an der Widerstand wieder wächst bis zu einem unendlichen Werthe. Aus diesen Daten und einigen allgemeinen Betrachtungen wird eine Formel für die magnetische Molecularkraft abgeleitet, welche mit der Erfahrung in guter Uebereinstimmung steht. (Wien. Anz. 1874. 28.)

V. Dvořák, Ueber die *Leitung des Schalles in Gasen*. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass das von Leslie und Tyndall beobachtete eigenthümliche akustische Verhalten des Wasserstoffes nicht, wie wiederholt angenommen wurde, der Theorie widerspricht, sondern sich einfach durch die Resonanz erklärt. Die lebendige Kraft, welche derselbe tönende Körper bei gleichen Excursionen in gleichen Zeiten in verschiedenen Gasen abgiebt, ist proportional der Wurzel aus dem Producte der Dichte und der Expansivkraft der Gase. (Wien Anz. 1874. 27.)

4. Organische Chemie.

E. Linnemann, Beiträge zur Feststellung der *Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Akrylsäure;* zweite, dritte und vierte Abhandlung. In der zweiten Abhandlung weist Vf. nach, dass die Akrylsäure auch bei mittlerer Temperatur von Schwefelsäure und Zink völlig in Propionsäure umgewandelt wird. Die dritte und vierte Abhandlung bespricht das Verhalten des Allylalkohols gegen den aus saurer und alkoholischer Lösung freiwerdenden Wasserstoff und zeigt, dass der Allylalkohol namentlich in saurer Lösung ganz entgegen den jetzt herrschenden Anschauungen und Behauptungen Wasserstoff aufnimmt und in normalen Propylalkohol übergeht. (Wien. Anz. 1874. 21.)

A. Faust u. **J. Homeyer**, Ueber *Eucalyptol.* Vor einigen Jahren veröffentlichte Closz eine Untersuchung über Eucalyptol, den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von Eucalyptus globulus. Closz hat zu dessen Darstellung dieses Oel der Destillation unterworfen; es begann nach Closz Angabe gegen 170° zu sieden, das Thermometer stieg rasch auf 175° und blieb hier stationär, bis etwa die Hälfte des Oeles überdestillirt war; ein anderer Theil des Oeles ging bei 188—190° über und war ein Gemenge mehrerer Producte; endlich erhielt Closz bei weiterem Destilliren eine kleine Menge einer oberhalb 200° siedenden Flüssigkeit. Das zwischen 170—178° Uebergegangene hat Closz mit festem Kalihydrat, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und darauf die Flüssigkeit nochmals destillirt. Closz erhielt so eine bewegliche, farblose, angeblich regelmässig bei 175° siedende Flüssigkeit, welche er Eucalyptol nennt, ihr die Formel $C_{15}H_{30}O$ giebt, und die er, nach ihrer Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften, als ein Homologes des Camphers betrachtet.

Vff. haben nach diesen Angaben von Closz aus drei Kilo Eucalyptusöl Eucalyptol dargestellt. Je 1000 Grm. wurden auf einmal destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 175°, und es destillirten bis 180° 450 Grm. über. Von 180—183° destillirten 225 Grm., von 183 bis 186° 62 Grm., von 186—200° 90 Grm. über. Der Rest ging zwischen 200—245° über und es hinterblieb ein harziger Rückstand, der etwa 50 Grm. wog. Die 827 Grm.. welche bis 186° übergegangen waren, wurden vereinigt weiter fractionirt und dadurch in drei Theile zerlegt. Ein sehr kleiner Theil hiervon siedete bei etwa 156°, der Hauptbestandtheil zwischen 174 bis 180°, und der Rest ging über 200° über. Den ersten und letzten Theil werden wir später beschreiben und heute nur über den mittleren Theil, das sog. Eucalyptol, berichten. Der zwischen 174—180° siedende Theil wog 600 Grm. und wurde sehr oft für sich fractionirt. Der grösste Theil davon siedete zwischen 171—174°; aber gegen das Ende stieg das Thermometer stets bis 180° und darüber. Es war unmöglich, trotz der grossen Menge des vorhandenen Materials, durch fractionirte Destillation auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Vff. behandelten jetzt dieses Destillat mit gestossenem Kalihydrat, wobei es sich etwas bräunte, und destillirten es schliesslich darüber ab. Hierbei ging es ziemlich constant zwischen 171—174° über, und bei 178° war Alles übergangen. Wurde dieses Destillat nun weiter für sich, ohne Kalihydrat, destillirt, so ging allerdings das Meiste zwischen 171 bis 174° über; allein gegen das Ende stieg das Thermometer höher, und zwar um so höher, je öfter das Eucalyptol für sich destillirt wurde. Nur durch Behandeln des Eucalyptols mit Natrium und Destilliren über Natrium gelang es, auf einen festen Siedepunkt zu kommen. Natrium wurde von dem Eucalyptol wenig verändert und blieb in einem verschlossenen Glase sehr bald ganz blank darin. Dieses Verhalten des Eucalyptols gegen Natrium war für einen Körper, der nach Closz Sauerstoff enthalten soll, sehr auffällig.

Das sog. Eucalyptol siedet über Natrium bei 171—174°. In absolutem Alkohol, Aether und Chlorform ist es in allen Verhältnissen löslich; es löst sich in etwa 15 Theilen 90grädigem Alkohol. Es hat den Geruch eines feinen Terpens, und das weitere Verhalten des Eucalyptols zeigte, dass es auch vorzugsweise ein Terpen ist. Einige Tropfen davon mit Jod versetzt, verpuffen. An der Luft absorbirt es mit grosser Begierde Sauerstoff und verharzt. Auf dieser grossen Begierde, Sauerstoff zu absorbiren und zu verharzen, beruht es auch, dass der Siedepunkt desselben, bei wiederholten Destillationen für sich, immer höher steigt, und dass es durch blosse fractionirte Destillation nicht möglich ist, einen constanten Siedepunkt zu bekommen. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bräunt es sich unter starker Erwärmung; setzt man Wasser zu, so scheidet sich auf der Oberfläche eine dicke, zähe Masse aus. Alles dies sind die Eigenschaften der Terpene.

Kocht man Eucalyptol mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., die vorher mit 2 Thln. Wasser verdünnt ist, am aufrechten Kühler, so erhält man Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Vff. erhielten so aus 10 Grm. Eucalyptol 2,8 Grm. Paratoluylsäure von 178° Schmelzpunkt und 0,8 Terephtalsäure. Die Analyse des Eucalyptols ergab 88,74 C und 11,48 H; berechnet für $C_{10}H_{16}$: 88,23 C und 11,77 H. Der gefundene Kohlenstoff war für ein Terpen zu hoch, der gefundene Wasserstoff dafür zu niedrig. Das Terpen musste hiernach noch einen anderen wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff von gleichem Siedepunkte beigemischt enthalten. Um diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten, polymerisirten Vff. das Eucalyptol

mit Schwefelsäure, die mit dem vierten Theile Wasser verdünnt war, nach der Methode von Beilstein. Nach drei Tagen, während welcher Zeit Vff. diese Mischung oft geschüttelt und erwärmt hatten, verdünnten sie sie mit viel Wasser und destillirten das Gemisch direct. Dieses Verfahren ist bequemer als jenes, welches die ausgeschiedenen Producte sammeln, trocknen und für sich destilliren lässt. — Mit den Wasserdämpfen ging ein Oel über, welches gesammelt und durch Chlorcalcium getrocknet wurde. Dieses Oel wurde durch obige Schwefelsäure nicht mehr verändert. Concentrirte Schwefelsäure färbte sich damit, nachdem es über Natrium destillirt war, schwach gelblich. Beim wiederholten Destilliren über Natrium siedete es constant bei 173—174° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des Cymols. Zur weiteren Bestätigung, dass dieser Kohlenwasserstoff Cymol war, haben Vff. die Sulphosäure davon dargestellt und diese in das charakteristische, glänzende cymolsulphosaure Barium übergeführt, welches die Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ und die Eigenschaften besass, welche Beilstein und Kupffer kürzlich beschrieben haben.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass das Eucalyptol von Cloez nichts Anderes ist, als ein Gemenge eines Terpens mit Cymol.

Ob die Paratoluylsäure und Terephtalsäure, welche bei der Oxydation des sog. Eucalyptols mit verdünnter Salpetersäure erhalten wurde, nur von dem Cymol herstammt, oder ob auch das *Eucalypten* (wie Vff. dieses Terpen nennen) jene Säuren giebt, muss unentschieden bleiben, da eine Isolirung des Eucalyptens von dem beigemengten Cymol, wegen ihrer gleich hochliegenden Siedepunkte, unmöglich ist. Uebrigens glauben Vff. nicht, dass mehr als 30 p. c. Cymol in dem sog. Eucalyptol enthalten sind. Ihre Analysen stimmen für ein Gemenge von $C_{10}H_{14}$ mit $2C_{10}H_{16} = C_{30}H_{46}$: ber. 88,67 C, 11,33 H. (Pharm. C.-H. 15. 65.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

B. Luchsinger, Zur *Glykogenbildung in der Leber*. Vf. hat die Versuche von Weiss mit Glycerinfütterung (C.-Bl. 1873. 169) wiederholt und Versuche mit anderen leicht oxydablen Substanzen beigefügt. Er benutzte theils Hühner, theils Kaninchen; wegen der genaueren Versuchsanordnung wird auf das Original verwiesen. — Bei Einspritzungen von Glycerin (42 Grm. und 60 Grm.) in den Magen in 2 Versuchen fand Vf. 0,55 und 0,71 Grm. Glykogen, bei Einspritzen von Traubenzucker (50 Grm.) 1,678 Grm., also beträchtlich mehr, trotzdem Zucker nach den Versuchen von Scheremetjewski jedenfalls schwieriger oxydirt wird, also im Sinne von Weiss weniger geeignet ist, das in der Leber entstehende Glykogen vor dem Verbrauch zu schützen. Die Bestimmung der Circularpolarisation zeigte, dass das durch Glycerinfütterung erhaltene Glykogen mit normalem identisch ist. Ebenso wie bei Hühnern, an denen die 3 ersten Versuche ausgeführt sind, zeigte sich auch bei hungernden Kaninchen nach Glycerineinspritzungen ein ansehnlicher Glykogengehalt der Leber; ebenso auch in den Muskeln. Nach der Weiss'schen Theorie müssen subcutane Glycerininjectionen denselben Effect haben, wie Einspritzungen in den Magen. Ein Versuch (subcutan) ergab kein Glykogen in den Muskeln, Spuren in der Leber. Im Ganzen wurden 50 C.-C. Glycerin subcutan injicirt. Das Thier hatte nach der 3. Injection einen Krampfanfall, war sonst aber durchaus munter. Ein Versuch mit Fettfütterung hatte ein negatives Resultat: die Leber enthielt reichlich Fett, aber kein Glykogen. Trotz der grossen Menge leicht oxydablen Materials im Körper war also das Glykogen nicht von der Oxydation verschont. Ebenso ergab sich nach den Versuchen mit weinsaurem und milchsaurem Natron kein Glycogen in der Leber, oder nur Spuren. Als allgemeines Resultat ergiebt sich also, dass notorisch leicht oxydable Körper nicht im Stande sind, eine Anhäufung von Glykogen in der Leber im Sinne „der Ersparnisstheorie" zu veranlassen. Vf. stellte sich nun die Aufgabe, zu untersuchen, ob andere Zuckerarten nicht andere ihnen entsprechende Glykogene liefern würden. Je ein Versuch mit Milchzucker und Inulin ergaben gleichfalls Glykogenbildung und in letzterem Falle liess es sich nachweisen, dass das erhaltene Glykogen mit normalem übereinstimmte. Eine Entscheidung im positiven Sinne war durch diesen Versuch also nicht erreicht worden, doch hält Vf. ihn auch nicht für einen Gegenbeweis, da ein Uebergang verschiedener Zuckerarten in Traubenzucker im Thierkörper sehr wohl möglich sei. — Das Glycerin ausgenommen, sind es nach diesen Versuchen also ausschliesslich die Kohlenhydrate, welche eine Glykogenbildung in der Leber veranlassen. — Vf. sucht nun den directen Uebergang von Glycerin in Glykogen anschaulich zu machen, indem er an eine Reihe von Beziehungen zwischen Glycerin und Zucker erinnert, so an die Bildung von Glycerin aus Zucker bei der alkoholischen Gährung, an die Ueberführung von Glycerin aus Zucker durch die Substanz der Hoden nach Berthelot. Gestützt hierauf und auf den negativen Erfolg der Versuche mit leicht oxydablen Substanzen ist Vf. der Ansicht, dass auch das Glycerin direct in Glykogen übergeht. (Medic. C.-Bl. 1874. 153.)

G. Salomon, Ueber die *Bildung des Glykogens in der Leber*. Vf. führte Versuche mit Kaninchen aus, über deren Ergebniss er in einer vorläufigen Notiz berichtet. Zunächst bestätigt er die Angaben Luchsinger's über die Schwierigkeit, Glykogen und Zucker vollständig aus der Leber zu extrahiren. Ferner bemerkt er, dass er in dem zur Glykogen-

fällung verwendeten Alkohol nach Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff stets geringe Mengen von Zucker vorfand. Vor dem Versuche liess er die Thiere 2—3½ Tage hungern. Der Prüfung unterzogen wurden folgende Substanzen: 1. *Leim.* 7 Thiere, welche Gelatine erhalten hatten, lieferten folgende Glykogenmengen: 0,588 — 0,707 — 1,150 — 0,520 — 0,802 — 0,366 — 0,5. Die Versuche liefern den Beweis für die Richtigkeit von Hoppe-Seyler's (Pflüger's Arch. 7. 399) Angabe, dass auch bei Leimfütterung Glykogen in der Leber gebildet werde. Das *Leimglykogen* zeigte die Reactionen des gewöhnlichen Glykogens; seine stark opalescirenden Lösungen gingen, mit verdünnten Säuren behandelt, leicht in rechtsdrehenden Zucker über. — 2. *Olivenöl, Glycerin* und *fettsaures Alkali.* 6 Thiere erhielten reines Olivenöl. Ihre Lebern lieferten an Glykogen: 0,216 — 0,430 — 0,698 — 0,225 — 0,088 — 0,365. Neutrales Fett bildet also ebenfalls Glykogen, wenn auch in geringerer Menge. 4 Thiere erhielten verdünntes Glycerin; eine reichliche Glykogenbildung in der Leber bestätigte die Angaben von Weiss (C.-Bl. 1873. 169) und Luchsinger (s. die vorhergehende Mitth.). 2 Thiere erhielten, das eine 7, das andere 13 Grm. fettsaures Alkali (Sapo medicatus). Bei dem ersten Thiere fanden sich etwa 0,25 Grm. Glykogen, bei dem zweiten Spuren. Die Versuche liessen noch keinen sicheren Schluss zu; doch bleibt es wahrscheinlich, dass nur das Glycerin im neutralen Fett als glykogenbildendes Agens fungirt. — 3. *Kohlehydrate.* a. *Rohrzucker.* In zwei Versuchen konnte Vf. Dock's (Pflüger's Arch. 5. 571) und Anderer Angaben über Glykogenbildung nach Rohrzuckerfütterung bestätigen. b. *Milchzucker.* 10 Thiere, welche Milchzucker erhalten hatten, lieferten an Glykogen: 0,067 — 0,095 — 0,43 — 0,258 — 0,533 — 0,952 — 2,03 — 0,247 — 0,873 — 0,052. Also findet auch nach Milchzuckerfütterung Glykogenbildung statt, wie dies durch einen Versuch von Luchsinger (a. a. O.) wahrscheinlich gemacht ist. c. *Fruchtzucker.* 2 Thiere bekamen Fruchtzucker, der durch Erwärmen von Inulin mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt war. Die Glykogenmengen waren: 1,647 — 1,665. Das *Fruchtzuckerglykogen* verhielt sich wie gewöhnliches Glykogen; seine Lösungen waren rechtsdrehend. Das Resultat stimmt mit der Beobachtung von Luchsinger (a. a. O.). d. *Mannit.* 11 Thiere erhielten Mannit; ihre Lebern ergaben an Glycogen: 0,245. — 0,037 — 0 — 0,012 — 0,059 — Spuren — Spuren — 0,076 — 0,078 — 0,129 — 0,143. Man kann also mit Sicherheit behaupten, dass bei Mannitfütterung gar kein oder fast gar kein Glykogen gebildet wird.

Schliesslich berichtet Vf. noch über eine Reihe von Versuchen, in welchen er den Kaninchen *Monacetylsaccharose* eingab, in der Idee, ein acetylirtes Glykogen erzeugen und damit den Beweis für die directe Glykogenbildung liefern zu können. Aus den Resultaten geht indessen hervor, dass im Thierkörper eine Spaltung der Verbindung stattfindet. Die Leber bildet normales Glykogen; über den Verbleib der Acetylgruppe hat Vf. trotz zahlreicher Untersuchungen nichts Sicheres ermitteln können. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass sie verbrannt wird. Die weitere Verfolgung dieser Versuche mit Anwendung anderer substituirter Verbindungen, besonders des erst seit Kurzem bekannt gewordenen wahren Trinitroglycerins, behält sich Vf. vor. (Medic. C.-Bl. 1874. 179.)

L. von Nencki, Ueber das *Verhalten einiger aromatischen Verbindungen im Thierkörper.* Vf. stellte an sich selbst Versuche mit Benzamid, Terpen ($C_{10}H_{16}$) und Metylen an. Nach früheren Untersuchungen von Nencki und Schultzen wird das Acetamid unverändert ausgeschieden. Es war daher von Interesse, das Verhalten des Benzamids zu prüfen. Nach Einnehmen desselben wurde aus dem Harne Hippursäure gewonnen (in welchen Mengen ist nicht angegeben), das Benzamid ist daher unter Aufnahme von H_2O in Ammoniak und Benzoësäure übergegangen. Die Versuche mit Terpen führten zu keinem Resultate. Nach Einnehmen von Mesitylen wurde im Harne Mesitylensäure gefunden, daneben jedoch kleine Mengen einer Säure, die wahrscheinlich eine Verbindung der Mesitylensäure mit Glykokoll ist. Das Mesitylen schliesst sich danach in seinem Verhalten dem Toluol und Xylol an. (Medic. C.Bl. 1874. 174.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

v. Zepharovich, Untersuchungen über die *Glauberit-Krystalle* und *Steinsalz-Pseudomorphosen* von Westeregeln bei Stassfurt, über den *Gehlenit* von Oravicza und über eine *Silberpseudomorphose* nach Stephanit von Přibram. (Wien. Anz. 1874. 21.)

K. Vrba, Beiträge zur Kenntniss *einiger Gesteine Süd-Grönlands.* Diese Abhandlung berichtet über die im mineralogischen Laboratorium der Universität Prag durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen von Gesteinen, welche Laube während der zweiten deutschen Nordpol-Expedition auf Süd-Grönland gesammelt hatte. Die in der Abhandlung behandelten Felsarten sind die folgenden: Gneis, Granit, Eudialytsyenit, Orthoklasporphyr, Diorit, Diabas und Gabbro. (Wien. Anz. 1874. 37.)

A. Kenngott, Ueber das *Verhalten einiger Bole.* Vf. weist auf die Nothwendigkeit hin, dass von diesem Minerale neue Analysen gemacht werden, weil die vorhandenen nicht genügen, die chemische Constitution der Bole als bekannt anzusehen. Sie ergaben durchgehends das Mineral als ein wasserhaltiges Thonerde-Silicat, in welchem Eisenoxyd als Stell-

vertreter vorhanden ist, oder in welchem Eisenoxydhydrat als Beimengung angenommen wurde. Die geringen Mengen anderer Stoffe werden als Folge von Beimengung angesehen. Nur die Analyse des Bol von Stolpen ergab nach C. Rammelsberg einen erheblichen Kalkerdegehalt, welcher darin als wesentlich angesehen werden muss. Da Vf. bei den Uebungen im Bestimmen der Minerale auch wiederholt Bolproben vorlegte, wurde er veranlasst, diese zu prüfen und fand zunächst, dass die ihm zu Gebote stehenden Bole sämmtlich v. d. L. nicht schwierig zu einer gelblich-grünen bis bräunlich-grünen glasglänzenden Schlacke schmolzen, was jedenfalls anzeigt, dass sie nicht wesentlich wasserhaltiges Thonerde-Eisenoxyd-Silicat sein können, sondern dass sie noch einen das Schmelzen befördernden Bestandtheil enthalten müssen. Da Rammelsberg in dem Bol von Stolpen einen nicht unerheblichen Gehalt an Kalkerde fand, so prüfte er sie in Salzsäure. Nachdem kleine Stückchen 24 Std. in Salzsäure gelegen hatten, fügte er zur klaren gelben Lösung etwas Schwefelsäure zu u. bei allen Proben ergab sich ein Niederschlag von feinen Nadeln, die ihrer Form nach auf Gyps hinweisen. Er hatte Bol von Striegau in Schlesien, von Lemnos, von einem unbenannten Fundorte, vom Altenberge bei Aachen (in Höhlungen von feinkörnigem Smithsonit als Ausfüllungsmasse), von der Wand auf dem Habichtswalde (aus Basalt-Conglomerat) und aus Klüften des Phonolith von Oberschaffhausen am Kaiserstuhle im Breisgau. In ihrem Aussehen waren sie ziemlich übereinstimmend, hell bis dunkelbraun wenig wachsartig schimmernd, an den dünnen Stellen der Ränder durchscheinend, sonst undurchsichtig, zerfielen im Wasser mit schwachem Knistern in kleine Stückchen und gaben im Kolben reichlich Wasser, dabei sich schwärzend. Bei der Probe von der Wand auf dem Habichtswalde stand auf der Etikette Bol und Kaolin, doch war zunächst der Bol mit dem vermeintlichen Kaolin so verwachsen, dass man keine Trennung, sondern nur verschiedene Färbung sah. Bei der Prüfung erwies sich die weisse Substanz gleichfalls als Bol, verhielt sich vollständig wie die blassbraune, war durchaus kein Kaolin. Der von Oberschaffhausen war am schwersten schmelzbar und zerfiel im Wasser sofort ohne Geräusch zu einem feinen Sande, gab aber auch Gypsnadeln wie die anderen. Alle haften an der feuchten Lippe und fühlen sich fein an. Der nach der Behandlung mit Salzsäure übrig bleibende weiss gewordene Rest schmilzt schwieriger als derselbe Bol vorher zu graulichgelbem, glänzenden Email, ein Zeichen, dass durch das einfache Liegen der Stückchen in Salzsäure binnen 24 Stunden die Zersetzung nicht vollständig ist. Die feinen Gypsnadeln erscheinen bei dem Zusatze der Schwefelsäure nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit und mehren sich allmälig. (N. Jahrb. für Mineral. 1874. 171.)

7. Analytische Chemie.

Fr. Mohr, Ueber *Reagenspapiere*. Vf. beschreibt die Darstellung von Papieren zum Zwecke verschiedener Reactionen: für Säuren und Alkalien (Lackmus- u. Curcumapapier), für Eisenoxyd (Schwefelcyankalium- und Blutlaugensalzpapier), für reducirende Körper (Stärkepapier, mit einer Auflösung von jods. Kali in Kleesäure getränkt), für oxydirende Körper (Stärkepapier, mit Jodkaliumlösung getränkt), für Ammoniak als Gas (Papier mit salpeters. Quecksilberoxydullösung getränkt), für Schwefelwasserstoff u. Schwefelalkalien (Papier mit Bleizucker, Wismuthweiss, Kobaltchlorür, oder geglättetes Visitenpapier, sog. Polkapapier), für Metalle, die mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefärbte oder schwarze Niederschläge geben (Papier mit frisch gefälltem feuchten Schwefelzink bestrichen und getrocknet). (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 368.)

F. Mohr, *Behandlung von Lackmus*. Man hat verschiedene Vorschläge gemacht, dem Lackmusauszuge durch theilweise Sättigung des vorhandenen Alkalis, durch Behandeln mit Gyps etc. eine grössere Empfindlichkeit zu geben. Trotz alledem bemerkt man beim Titriren mit ganz kohlensäurefreiem Alkali gegen Ende der Operation das Auftreten der violetten Farbe, welche das Erkennen des Endes so sehr erschwert. Da nun auch selbst bei Anwendung von Barytwasser dieser Uebelstand eintrat, so musste man nothwendig die kleine Menge Kohlensäure, welche die violette Farbe bewirkt, in die Lackmuslösung hinein gebracht haben. Sättigt man das überschüssige kohlens. Alkali theilweise mit einer Säure, so bleibt doppelt kohlens. Alkali in der Lackmuslösung zurück, welches bekanntlich die Farbe blau macht. Es kam also darauf an, die Kohlensäure ganz auszutreiben. Erhitzt man frisch abgegossene und filtrirte Lackmuslösung und setzt tropfenweise Schwefelsäure zu, so tritt deutliches Aufbrausen in Gestalt eines sehr zarten Schaumes ein, und saugt man kohlensäurefreie Luft durch diese Lösung in Barytwasser hinein, so entstehen in dieser kräftige Fällungen von kohlensaurem Baryt. Man versetze deshalb die Lackmuslösung mit conc. Schwefelsäure, bis sie entschieden sauer und roth ist und erwärme sie bis zum Kochen, um alle Kohlensäure auszutreiben. Dann füge man rückwärts Barytwasser hinzu, bis eben eine blaue oder violette Farbe eintritt. Den schwefelsauren Baryt lässt man absitzen und giesst dann in ein anderes Gefäss ab. Alle Lackmusauszüge filtriren sehr schlecht und langsam. Man kann das Filtriren ganz vermeiden, wenn man die Lackmuskuchen mit kaltem Wasser übergiesst, stehen lässt, dann ruhig abgiesst und endlich weiter

wie oben, verfährt. Die so bereitete Lackmuslösung enthält das Alkali als schwefels. Salz; es lässt sich dies durch keine Behandlung entfernen; das Alkali soll nur nicht als Dicarbonat vorhanden sein. Vf. hat ferner bemerkt, dass eine mit Säure geröthete Lackmuslösung gar nicht zum Schimmeln und zur Bildung von schlüpfrigen Absätzen geneigt ist. Titrirt man mit Alkali auf Blau, so wendet man blaue Lackmuslösung an; endigt man aber nach Gay-Lussac's Methode mit Roth, so wendet man rothe Lackmuslösung an. Es ist dadurch ganz der Fehler beseitigt, welcher von der Lackmuslösung selbst kommen kann. Dass die Lackmuskuchen vor jeder Behandlung mit Wasser erst mehrmals mit Weingeist ausgekocht werden müssen, um einen schmutzigen, gegen Säuren unempfindlichen Farbstoff auszuziehen, ist bereits von anderer Seite bekannt gemacht worden. (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 372.)

F. Mohr, Ueber *Jodbestimmung durch Fällung*. Das sicherste Fällungsmittel für Jod ist eine Auflösung von Kupferchlorür in Salmiak. Man stellt sie am leichtesten dadurch dar, dass man das bei der Zuckerbestimmung gefällte Kupferoxydul gut ausgewaschen in Salzsäure löst, wobei sich viel Kupferchlorür ausscheidet, und durch Salmiak und Wasserzusatz diesen Niederschlag in Lösung bringt. Eine so concentrirte Flüssigkeit wird allerdings durch Wasserzusatz getrübt, kann aber sogleich wieder durch Salmiak geklärt werden, und das muss mit der kleinen zur Fällung verwendeten Flüssigkeitsmenge jedesmal geschehen, wenn das Jod aus dem Gewichte des Niederschlages bestimmt werden soll. In 200 C.-C. klarer Flüssigkeit aus Kupferchlorür, Salmiak und Wasser brachte der erste Tropfen einer Jodkaliumlösung, welche 1 p. c. Jod, in Gestalt von 1,308 Grm. Jodkalium im Liter, enthielt, sogleich eine starke Fällung hervor. Da aus derselben Pipette 32 Tropfen auf 1 C.-C. gingen, so enthielt dieser Tropfen 0,0003 Grm. Jod. Diese betragen auf 200 C.-C. Flüssigkeit $^3/_{3000000}$ Jod, die noch angezeigt wurden. Bei dieser vollständigen Fällung des Jodes aus seinen löslichen Salzen bedarf man weder des Palladiums noch des Thalliums. Gegen Palladiumlösung zeigte sich eine etwas geringere Empfindlichkeit wie gegen die Kupferchlorürlösung. Eine sehr verdünnte Jodkaliumlösung wurde durch fernere Zusätze von Wasser immer mehr verdünnt und davon in 2 neben einander stehende Gläser gegossen, das eine mit verdünnter, durch Salmiak geklärter Kupferchlorürlösung, das andere mit Palladiumlösung geprüft. Gegen Ende zeigte das Kupferchlorür noch eine milchige Trübung, während die Palladiumlösung nichts mehr zeigte. Es ist ausserdem der Kupferchlorürniederschlag wasserfrei. 0,5 Grm. reines Jodkalium gab 0,576 Grm. Kupferjodür. $Cu_2J = 190{,}36$, darin sind enthalten 127 Jod; also Kupferjodür $\times$ 0,667 = Jod; oder $^1/_3$ Jod und $^1/_3$ Kupfer. Obige 0,576 Grm. Kupferjodür enthalten also 0,3842 Grm. Jod; berechnet 0,3826 Grm. 1 Grm. Jodkalium gab 1,149 Grm. Kupferjodür = 0,766383 Grm. Jod, berechnet 0,766 Grm. Diese Resultate sind vollkommen befriedigend. Man lässt die Flüssigkeit nach Zusatz des Fällungsmittels eine Zeit lang zum Absetzen stehen und bringt sie auf ein gewogenes Filter oder auf ein Filter, welchem ein anderes desselben Papieres gleich schwer gemacht worden ist. Beide Filter werden in derselben Weise getrocknet u. das leere dient als Gegengewicht oder Tara des gefüllten Filters. Kupferbromür ist ebenfalls in Salmiak löslich; man kann also das Jod aus Gemengen von Chlor- und Brommetallen herausfällen. — Zur Bestimmung des Kupfers ist die Methode nicht zu empfehlen, da gerade aus einer Flüssigkeit, welche keinen Ueberschuss von Kupfersalz enthält, das Kupferjodür in einem Zustande niederfällt, der es ganz unfiltrirbar macht. Es läuft Tage lang trüb durch das Filter, bis dies sich so verstopft, dass nur einzelne Tropfen in langen Zwischenräumen fallen. Zusätze von Alaun oder schwefelsaurem Chinin änderten dies Verhältniss nicht. Es fehlt aber auch nicht an guten Methoden zur Bestimmung des Kupfers. (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 366.)

H. Kämmerer, Ueber die *Auffindung des Bors als Fluorbor*. Die empfindlichste Reaction zur Erkennung des Bors ist die durch Fluorbor der nicht leuchtenden Bunsen'schen Gasflamme ertheilte Färbung. Bei der bisher üblichen Methode, dieselbe durch Erhitzen der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelsäure und Flussspath am Platinöhre hervorzurufen, war das Bor nicht von anderen Elementen getrennt, die es begleiteten, und diese konnten dadurch, dass sie der Gasflamme selbst Färbungen ertheilten, die Reaction zu einer weniger scharfen, zweifelhaften machen oder dieselbe völlig vereiteln. Diese Gefahr kann leicht vermieden und eine überraschende Empfindlichkeit der Reaction erreicht werden, wenn man die zu untersuchende Substanz mit einer passenden Menge Kieselsäure oder Glaspulver innig gemengt in einem Reagensglase mit conc. Schwefelsäure übergiesst, und die entweichenden Gase durch ein am äusseren Ende verengtes rechtwinkelig gebogenes Glasrohr oder eine Platinlöthrohrspitze in eine nicht leuchtende Bunsen'sche Flamme einströmen lässt. Bei sehr geringen Mengen von Bor ist es zweckmässig, um die Luft aus dem Apparate verdrängen und die ganze Menge des entstehenden Fluorbors in die Flamme treiben zu können, vor Ausführung des Versuches ein kleines Stück Marmor in das Reagensglas zu bringen, um einen continuirlichen Gasstrom zu erhalten. (Zeitschr. für analyt. Chem. **12**. 376.)

H. Kämmerer, Kurze Anleitung zu einer *qualitativen chemischen Wasseruntersuchung*. Die Untersuchung eines Wassers wird in der Absicht angestellt, seine Brauchbarkeit entweder für technische Zwecke oder zum Trinken zu ermitteln. Im ersteren Falle wird zumeist die Bestimmung des Kalk- und Magnesiumgehaltes von Entscheidung sein, im letzteren ist die Prüfung auf organische Substanzen, besonders solcher thierischer Abstammung, von der grössten Wichtigkeit. Da man bis heute trotz der vielen Methoden zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser noch keine brauchbare Reaction besitzt, welche mit Sicherheit auf den Grad der Verunreinigung mit direct schädlichen organischen Stoffen schliessen lässt, so muss man sich vorerst meist begnügen, die Zersetzungsproducte oder steten Begleiter dieser Stoffe nachzuweisen und von der Anwesenheit dieser auf jene zu schliessen. Diese indirecte Prüfungsmethode fand der Verfasser durch die Erfahrungen bei mehreren Hunderten von Wasseranalysen als die sicherste; sie umfasst die Prüfungen auf Chlor, Schwefelsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Ammoniak. Es sei hier gleich bemerkt, dass die Prüfung auf einen dieser Stoffe nur in seltenen Fällen ein Urtheil gestattet; es kann beispielsweise ein Wasser vollkommen ammoniakfrei und dennoch reich an salpetriger Säure oder Salpetersäure und umgekehrt reich an Ammoniak und frei von diesen Säuren sein. Ein starker Chlorgehalt ist nur bei aus sehr grosser Tiefe stammenden Wässern artesischer Brunnen normal; Grundwässer, besonders in Sandboden, enthalten im nicht gereinigten Zustande nur so geringe Mengen davon, dass in denselben durch salpetersaure Silberlösung eine nur schwache Trübung, niemals aber ein förmlicher Niederschlag hervorgerufen wird. Das Brunnenwasser der Städte verdankt seinen gewöhnlich sehr hohen Chlorgehalt nur dem Eindringen der Abflusswässer der Küchen und Abtrittgruben in den Boden. Dieselbe Ursache liegt gewöhnlich auch einem hohen Schwefelsäure- und immer einem hohen Phosphorsäuregehalte zu Grunde. Durch stark eisenhaltige Erdschichten kann das Ammoniak in erstaunlich kurzer Zeit gebunden oder oxydirt werden, während andere organische Verunreinigungen des Wassers noch nicht alterirt sind. Die Prüfung selbst wird in der folgenden Weise ausgeführt.

Ammoniak kann unmittelbar durch Zusatz von Nessler's Reagens* zum Wasser und gelindes Erwärmen entdeckt werden; bildet sich damit eine rothbraune Färbung, so sind nur Spuren von Ammoniak im Wasser enthalten; entsteht ein rothgefärbter Niederschlag, so ist die Verunreinigung eine bedenkliche. — Zur Entdeckung der Salzsäure (oder Chlor) wird ein Reagensglas gut halb mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und mit einer concentrirten Silbernitratlösung versetzt, die mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht gemischt ist. Man muss dann das Ganze so lange erhitzen, bis der sich bildende Niederschlag (von Chlorsilber) sich zusammengeballt und zu Boden gesetzt hat, weil eine Beurtheilung der Menge eher nicht ohne beträchtliche Täuschung möglich ist. — Auf Schwefelsäure wird durch Versetzen mit wenig Salzsäure, Chlorbariem und Erhitzen bis zum Sieden geprüft. Wenn sofort eine Fällung eintritt, so ist das Wasser entweder in einem der Gesundheit schädlichen Grade Gyps- und Bittersalz-haltig oder stark mit thierischen Excrementen verunreinigt. — Um salpetrige Säure nachzuweisen, versetzt man das schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Wasser am besten mit etwas Jodcadmium-haltiger Kleisterlösung. Bei Gegenwart einer salpetrigsauren Verbindung tritt sofort eine Bläuung ein, deren Intensität der Menge der vorhandenen Säure entspricht. — Die Prüfung auf salpetrige Säure muss immer der Prüfung auf Salpetersäure vorhergehen. Bliebe sie resultatlos, so muss eine neue kleine Quantität auf Salpetersäure in der Art geprüft werden, dass man in das schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Wasser einige Minuten lang ein blankes Zink- oder Cadmiumblech einsenkt, und hierauf einige Tropfen von der Jodcadmium-haltigen Kleisterlösung zufügt. Ist eine salpetersaure Verbindung im Wasser vorhanden, so tritt augenblicklich eine Bläuung ein, aus deren Intensität auf den Salpetersäuregehalt weit leichter und sicherer geschlossen werden kann, als durch die subtile Brucinreaction (Börtger). Zur Prüfung auf Phosphorsäure wird ca. 1 C.-C. einer concentrirten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit Salpetersäure so lange versetzt, bis der erst entstandene Niederschlag gelöst ist, und diese Lösung dann mit ungefähr 5 C.-C. des zu prüfenden Wasser versetzt. Stark mit thierischen Verwesungsproducten beladene Wässer geben dann beim Erwärmen sofort eine gelbe Färbung; nach dem Reiben der Gefässwände des Reagensglases mit einem Glasstabe entsteht dann entweder sofort oder nach 24 Stunden ein gelber Absatz oder Niederschlag. Man kann auch ca. 500 Grm. des Wassers in einer

---

*Um dieses Reagens zu bereiten, löst man 5 Grm. Jodkalium in 20 C.-C. heissem destillirten Wasser und fügt von einer gesättigten heissen Sublimatlösung (Quecksilberchlorid) so viel hinzu, bis ein bleibender rother Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten filtrirt man, setzt dann 50 C.-C. Kalilauge, aus 1 Thl. Kalihydrat und 2 Thln. Wasser, zu und verdünnt schliesslich das Volumen auf 200 C.-C. mit destillirtem Wasser. Gewöhnlich entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag, von dem nach dem Klären decantirt wird; die Aufbewahrung des nun erst brauchbaren Reagens geschieht am besten an einem vor Licht geschützten Orte.

Porzellanschaale abdampfen, den Rückstand in Salpetersäure lösen und diese der Prüfung unterwerfen. Alle Wässer, in denen sich unter Umständen Phosphorsäure nachweisen lässt, sind stark verunreinigt. Statt des molybdänsauren Ammoniaks empfiehlt sich als noch geeigneter eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd. — Die Gegenwart organischer Substanzen wird am sichersten erkannt durch Abdampfen von 500 bis 1000 Grm. Wasser zur Trockene, zuletzt auf dem Wasserbade und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes bis zur Gluthhitze. Die Stärke der eintretenden Bräunung oder Schwärzung, bedingt durch die Verkohlung der organischen Substanzen, giebt den Massstab zur Schätzung der letzteren. Eine schwache Graufärbung liefern auch die reinsten Quellwässer. Unter einem wohlverschlossenen Abdampfungszuge kann das Eindampfen in einer Porzellanschale geschehen, ausserdem nur in einer abwärts geneigten Retorte. Der Rückstand kann nach dem Glühen in Salpetersäure gelöst und zur Prüfung auf Phosphorsäure angewendet werden.

Zuweilen kann es von Interesse sein, ein Wasser, das ammoniak- und salpetersäurefrei gefunden wurde, auf noch unverweste, resp. unzersetzte, fäulnissfähige, stickstoffhaltige Bestandtheile zu untersuchen. Dies geschieht am besten durch Destillation einer grösseren Menge des verdächtigen Wassers (etwa von 3 bis 5 Litern), aus einer Retorte unter Zusatz eines starken Ueberschusses von Kalihydrat (auf 1 Liter Wasser etwa 20 Grm. Aetzkali) und Auffangen des durch einen Liebig'schen Kühler condensirten Destillates über Nessler's Reagens in einem Cylinder, in den die äussere Luft nur durch eine Schicht Schwefelsäure gelangen kann. Das Kalihydrat zersetzt beim Kochen die organischen Stickstoffverbindungen unter Entwickelung von Ammoniak, das durch das vorgeschlagene Reagens erkannt wird. (Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl.; Pol. Notizbl. **29**. 65.)

H. Kämmerer, *Trennung des Bariums von Strontium und Calcium* für qualitative Zwecke. Die gemischten Carbonate werden in Essigsäure gelöst und aus der essigs. Lösung das Barium mit neutralem Kaliumborat gefällt. (Ztschr. für anal. Chem. **12**. 375.)

H. Kämmerer, Ueber *phosphors. Chromoxyd.* Die Phosphorsäure neben Chromoxyd kann leicht übersehen werden, wenn man einem älteren Gange der qualitativen Analyse, etwa dem in Will's Tafeln angegeben, folgt, wobei man Chromoxyd und phosphorsaures Chromoxyd zusammen in kalischer Lösung erhält. Wird diese gekocht, um das Chromoxyd auszufällen, so erleidet das phosphors. Chromoxyd eine völlige Zersetzung; es fällt, wovon sich Vf. durch viele Versuche überzeugt hat, keine Spur Phosphorsäure mit dem Chromoxyde nieder, und kann dieses daher nur in dem kalischen Filtrate nachgewiesen werden. Es sollte daher die Präfung dieses Filtrates auf Phosphorsäure niemals unterlassen werden. (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 375.)

U. Kreusler, Zur *Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Albuminate.* (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 354; C.-Bl. 1874. 10.)

E. Luck, Methode zur *Bestimmung des Anthracens.* (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 347; C.-Bl. 1874. 105.)

8. Technische Chemie.

Phil. Fischer, Ueber sogenanntes *Beinglas.* Das interessanteste, ja wichtigste unter den Farbengläsern ist wohl das sog. Beinglas (Knochenglas) und doch ist dessen in der Glasliteratur so spärlich Erwähnung gethan. Sein Name deutet auf die Zusammensetzung deutlich hin, und doch nicht mehr, seit sich der Kryolith in der Glasfabrication eingebürgert hat, und wie wäre es auch sonst um die den edelsten Theil des Menschen, das Auge, beschützenden Schirme, Lampenkugeln und Tulpen bestellt, sie wären sehr rar und eben auch sehr theuer. Der Kryolith hat in der Fabrication des Beinglases ungefähr einen solchen Umschwung hervorgebracht, wie das Petroleum unter den Beleuchtungs-Materialien, und eben wie das Verhalten der Hauptbestandtheile der Knochen, des phosphorsauren Kalkes, in der Glasmasse noch nicht genügend, oder besser gesagt, gar nicht erläutert wurde, ist über die Stellung, welche die flusssaure Kalk-Natron-Thonerde-Verbindung oder Kryolith in dem Glase einnimmt, noch ein dichter Schleier gebreitet, zu dessen Lüftung Vf. Einiges beitragen möchte.

Da die Phosphorsäure eine im Feuer beständige Säure ist, sich nämlich durch keine andere aus ihren Verbindungen verdrängen lässt, so ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass der phosphors. Kalk als solcher in der zartesten Constitution in der feurig flüssigen Glasmasse suspendirt bleibt, worauf auch die Erscheinung hindeutet, dass bei dem Uebersetzen der Glasmasse mit Knochen, oder bei starker Abkühlung des Beinglases, dasselbe rauh wird, nämlich die Oberfläche des daraus geblasenen Gegenstandes sich rauh anfühlt, während selbe, wenn das Glas die richtige Constitution hat, vollkommen glatt bleibt. — Wie wäre die Wirksamkeit des Kryolith zu erklären? Die Eigenschaft der Flusssäure, das Glas zu ätzen, zu mattiren, ist bekannt und beruht auf der Zerstörung dessen kieselsaurer Verbindungen, also der innersten Beschaffenheit des Glases, indem sie diesem einen Theil des Kiesels und des Kali oder Natron entreisst, um damit eine Verbindung unter dem Namen Fluorkieselkalium oder Fluorkieselnatrium einzugehen und nach rascher That in

ungreifbarer Dampfform zu entweichen. Dies geschieht bekanntlich mehr oder weniger bei jedem fertigen kalten Glase, um wie viel leichter und besser muss dieser Process unter der Aegide der Wärme, dem Hauptmotor aller chemischen Processe vor sich gehen, so dass die angeführten Erscheinungen beim Schmelzprocesse in weit intensiverem Grade auftreten, was sich auch in dem zerstörenden Einflusse der dabei entwickelten Dämpfe äussert.

Es wäre höchst interessant, die chemischen Bestandtheile des Kryolythglases denen des gewöhnlichen Beinglases gegenüber zu stellen, resp. deren Analysen, wodurch sowohl über die Constitution dieser Gläser, als die chemischen Vorgänge während des Schmelzprocesses bei beiden Sorten, sehr lehrreiche und wünschenswerthe Aufschlüsse erlangt würden.

Nun kommt beim sog. Knochenglase noch ein anderes Moment in Betracht. Es ist dies speciell eine Glassorte, welche sich sehr schön bemalen, decoriren lässt und damit nur den Fehler verbindet, unter diesen Umständen noch während dieser Operation schwarze Flecke zu bekommen, oder wie man sich technisch kurz ausdrückt, auszuschlagen, ein Uebelstand, der oft fertige und mit Mühe ausgeführte Stücke gänzlich unbrauchbar macht. Wie in solchen Fällen üblich, wälzt der Fabrikant die Schuld auf den Glasmaler, dieser auf den Fabrikanten. Jeder führt die besten Motive ins Feld, aber die Sache ist dadurch nicht besser geworden und bleibt in so lange ein dunkler Fleck, als dieses unliebsame Vorkommniss nicht wissenschaftlich aufgeklärt und praktisch unmöglich gemacht ist. (Die Glashütte 1874. Nr. 4. Pol. Notizbl. 29. 73.)

J. Nessler, *Schädliche Wirkung von Zinkdächern und Dampfabzugsröhren von Zink in der Bierbrauerei.* Vor einiger Zeit theilte dem Vf. ein Bierbrauer mit, dass seit der letzten Zeit sein Bier sich nicht mehr kläre, und zwar seien von den 3 oder 4 Tagen der Woche, an welchen er braue, die Biere des ersten Tages in dieser Beziehung am schlechtesten. In der Brauerei, auf welche diese Klage sich bezog, war über dem Kessel ein Zinkdach, von welchem hier verdichtetes Wasser tropfenweise wieder in die Würze zurückfloss. Eine Untersuchung ergab, dass dieses Wasser sehr viel Zink enthielt; ja sogar in der eingesottenen und vergohrenen Würze konnte Zink nachgewiesen werden. Einige Wochen später kam ein anderer Brauer mit der Klage, dass sein Bier sich nicht kläre. Hier wurde nur Sonntags nicht gesotten, und es klärte sich auch hier das Montagsbier noch schlechter, als das an anderen Tagen der Woche bereitete Bier. Ueber dem Kessel war ein grosses Rohr von Zink angebracht, um die Dämpfe abzuleiten, und über dem Kühlschiffe befand sich ein Zinkdach. Von dem Zinkrohre liefen sehr grosse Mengen von condensirtem Wasser wieder in den Kessel zurück; bei der Untersuchung dieses Wassers ergab sich gleichfalls, dass dasselbe ziemlich reich an Zink war.

Es lässt sich hieraus noch nicht mit Sicherheit schliessen, dass die verhältnissmässig doch immer kleine Menge von Zink die Trübung des Bieres verursachte. Der Umstand indess, dass das Bier trüber blieb, wenn einen oder einige Tage lang nicht gebraut wurde, deutet auch darauf hin; denn während man mit Brauen aussetzte, konnte das Zink sich oxydiren und mit Kohlensäure verbinden, und beim ersten Sud konnte dann in Folge dessen mehr Zink aufgelöst werden. als bei späteren Operationen. Nachdem bei dem einen Brauer das Zinkdach entfernt war, und bei dem anderen alles Wasser, welches sich an der Abzugsröhre verdichtete, abgeleitet wurde, klärte das Bier sich auch wie früher. (Dass eine Spur von Zinkoxyd eine Trübung des Bieres veranlassen kann, erscheint nach einer früheren Beobachtung von Vohl über zinkene Kühlschiffe als wahrscheinlich. Böttger.) Aber selbst auch abgesehen davon, ob das Bier durch einen Zinkgehalt trüber wird oder nicht, muss sorgfältig vermieden werden, dass vom Zink Wasser in die Würze abtropft, weil nun festgestellt ist, dass in diesem Wasser viel Zink enthalten sein kann, und das Zink in seinen Lösungen als gesundheitsschädlich zu betrachten ist. (Bayer. Bierbrauer; Pol. Notizbl. 29. 56.)

Ueber Holzverkohlung im geschlossenen Raume,

von

Reinh. Freiherrn v. Reichenbach.

(Schluss.)

6. *Ueber die Ausbeute an Essigsäure und Theer aus Holz.* Die Quantität von Essigsäure, welche sich aus dem rohen Holze bei der Verkohlung gewinnen lässt, ist eine sehr beträchtliche, indem alles harte Holz (Laubholz) mittels der trocknen Destillation über 5 p. c. seines Gewichtes an höchst conc. Säure zu liefern vermag, welche Säure das spec. Gew. von 1,063 hat und unter dem Namen „Radicalessig" im Handel bekannt ist. Man kann sonach auf jede gemeine Waldklafter (= $^1/_2$ Cubikklafter, die Wiener Cubikklafter = 6,820992 Cubikmtr.) harten Holzes, welche über 26 Wien. Centner (1 Wien. Centner = 56 Kilogrm.) wiegt, ein Ausbringen von 1 Ctr. concentr. Essigsäure im Grossen mit Sicherheit annehmen. Das weiche Holz (Nadelholz) giebt zwar weit weniger, nämlich nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ Ctr. Essigsäure per Klafter aus, welche Menge aber noch immer bedeutend bleibt, sobald grössere Holzmassen in dieser Weise verarbeitet werden.

Auch vom Theer kann man im Durchschitte auf eine Waldklafter Holz (=3,41 Cubikmtr.) je 1 Centner (= 56 Kilogrm.) Ausbeute rechnen, und zwar liefert das weiche Holz etwas mehr, das harte etwas weniger; auch wird der Theer vom weichen Holze in der Regel für preiswürdiger erachtet. Dass bei der Erzeugung von Rothkohle kein Theer erhalten wird, ist schon oben bemerkt worden.

7. *Calculationen über Rothsalz und höchst conc. Essigsäure.* Bei der Berechnung der Selbstkosten des Rothsalzes und der Essigsäure geht der Vf. von dem Grundsatze aus, dass der rohe Holzessig, welcher in einem Jahre gewonnen u. verbraucht wird, gerade so viel kostet, als der Aufwand für Zinsen und Amortisation des Anlagecapitales und für die Instandhaltung der Verkohlungsanlage selbst während dieser Zeit beträgt. Rechnet man für Zinsen 7 p. c., für Amortisation 5 p. c. und für Erhaltungskosten 8 p. c., so sind es zusammen 20 p. c. vom Baucapitale, welche dem erzeugten Holzessig sammt Theer zur Last gehen. Dabei bleibt unberücksichtigt, dass die Betriebskosten der Köhlerei selbst für den Kohlofen etc. eher geringer ausfallen als für den Meiler, weil die Ofenverkohlung für die gleiche Holzmasse höchstens die halbe Zeit in Anspruch nimmt.

Die Baukosten für einen gedeckten Kohlofen sammt zugehöriger Rothsalzhütte belaufen sich für einen Fassungsraum des Ofens von 30 Cubikklaftern auf ca. 10000 fl. ö. W., und es können in einem solchen jährlich gegen 1200 Waldklafter Holz durchgesetzt werden.

Wird zunächst hartes Holz in Betracht gezogen, so werden diese 1200 Klafter nach Obigem 1200 Ctr. conc. Essigsäure (im Holzessige) liefern, welche sonach die 20 p. c. vom Baucapitale zu tragen haben oder 2000 fl. kosten. Es entfällt sonach auf 1 Ctr. der conc. Essigsäure (im Holzessige) $^{2000}/_{1200}$ oder $1^2/_3$ fl. als deren Erzeugungspreis.

Die Erzeugungskosten des Rothsalzes findet der Vf., indem er die 1200 Ctr. conc. Essigsäure mit 2000 fl., 1000 Ctr. gebrannten Kalk mit 1000 fl., 200 Klafter Brennholz mit 1000 fl., 1200 Arbeits-Tagelöhne mit 1200 fl. und die allgemeinen Verwaltungskosten per Jahr mit 800 fl. in Ansatz bringt, zu 6000 fl. Erzeugt werden 1580 Ctr. Rothsalz; somit kostet 1 Ctr. Rothsalz 3 fl. 80 kr.

Die Erzeugungskosten der reinen höchst concentrirten Essigsäure findet der Vf., indem er die 1580 Ctr. Rothsalz mit 6000 fl., 1180 Ctr. Schwefelsäure mit 9440 fl., 100 Klafter Brennholz mit 500 fl., 2400 Arbeits-Tagelöhne mit 2400 fl. ansetzt und für Emballage etc. 1200 fl., an allgemeinen Verwaltungskosten pro Jahr 800 fl. und

an Zinsen und Amortisation (12 p. c.) vom Baucapitale der Essigdestillirhütte (8000 fl.) 960 fl. rechnet, zu 21300 fl. Erzeugt werden 1200 Ctr. höchst conc. Essigsäure (von 1,063 spec. Gew.); somit kostet 1 Ctr. höchst conc. Essigsäure 17 fl. 75 kr.

Für weiches Holz, welches nur die Hälfte an Essigsäure liefert, würde sich obige Rechnung etwa so stellen, dass 1 Ctr. höchst conc. Essigsäure (im Holzessige) auf 3 fl. 33 kr., 1 Ctr. Rothsalz auf 5 fl. 6 kr., 1 Ctr. reine höchst conc. Essigsäure (1,063 spec. Gew.) auf 19 fl. 41 kr. in der Erzeugung zu stehen kommt. Diesen Mehrkosten der Essigsäure steht eine grössere Menge und ein höherer Preis des aus weichem Holze gewonnenen Theeres günstig gegenüber.

8. *Ueber den Verkaufswerth der reinen conc. Essigsäure.* Jene höchst conc. Essigsäure (vom spec. Gew. 1,063), wie solche oben calculirt wurde, kommt unter dem Namen „Radicalessig" nur wenig im Handel vor; gewöhnlich erscheint sie schon mit 2 bis 3 Thln. Wasser versetzt, wodurch sie ein spec. Gew. von 1,040 oder 1,030 annimmt. Solche stark verdünnte Essigsäure findet man in den Preislisten der Droguisten noch als eine conc. Säure zu 12 bis 20 fl. per Ctr. u. auch höher notirt, so dass obige höchst concentrirte Säure den drei- bis vierfachen Handelswerth dieser verdünnten Säure haben würde. Hieraus lässt sich folgern, dass man, um einen möglichst weit ausgedehnten Absatz dieser Waare zu erzielen, ihren Verkaufspreis noch weiter herabsetzen könnte.

Der gewöhnliche gute Speiseessig enthält nicht mehr als 3 bis höchstens 5 p. c. an reiner höchst conc. Essigsäure, so dass 1 Ctr. der letzteren mindestens 20 Ctr. des besten Essigs liefern kann. Bewerthet man nun den Centner (oder Eimer) eines solchen Essigs mit nur $1^1/_2$ fl., so würde der höchst conc. Essigsäure selbst ein Verkaufswerth von $20 \times 1{,}5$ oder 30 fl. entsprechen. Die Annahme eines Reingewinnes von 5 fl. per Centner conc. Essigsäure dürfte sonach kaum als eine ungerechtfertigte erscheinen. Zudem ist nicht zu übersehen, dass der conc. Zustand selbst den Handelswerth einer Waare erhöht, insofern er die Transportfähigkeit erweitert.

9. *Allgemeine Uebersicht der Ertragsfähigkeit einer Verkohlungs-Anlage.* Es kann wünschenswerth sein, eine mehr allgemeine Uebersicht über den möglichen Ertrag einer solchen Verkohlungs-Anstalt zu gewinnen. Zu dem Ende scheint es am einfachsten, diesen Ertrag auf je eine Klafter des verkohlten Holzes zu reduciren, und dabei nur zu unterscheiden, ob hartes oder weiches Holz verarbeitet, und ob Schwarzkohle oder Rothkohle daraus dargestellt wird. Es kommt nämlich ausser dem Gewinne an der Essigsäure (oder den essigsauren Salzen) auch der Gewinn am Theer und an den brennbaren Gasen von jeder Waldklafter Holz zu veranschlagen, wobei zu bemerken ist, dass die entwickelten Gase am Kohlplatze selbst den vierten Theil vom Brennwerthe des aufgewendeten Kohlholzes noch besitzen. Beispielsweise werde der Werth des harten Holzes zu 4 fl., der des weichen zu 3 fl. für eine Waldklafter am Platze angenommen. Wird nun

1. aus 1 Klafter hartem Holze Schwarzkohle erzeugt, so gewinnt man

an 1 Ctr. conc. Essigsäure etc.	5 fl.
an 1 Ctr. Theer à 1 fl.	1 fl.
an $^1/_4$ Klaft. Holz in Gasform	1 fl.
	7 fl.

2. aus 1 Klafter weichem Holze Schwarzkohle erzeugt, so gewinnt man

an $^1/_2$ Ctr. Essigsäure	2 fl. 50 kr.
an $1^1/_4$ Ctr. Theer à $1^1/_4$ fl.	1 fl. 55 kr.
an $^1/_4$ Klafter Holz in Gasform	— fl. 75 kr.
	4 fl. 80 kr.

3. aus 1 Klafter hartem Holze Rothkohle erzeugt, so gewinnt man

an 1 Ctr. Essigsäure	5 fl. — kr.
an $^2/_5$ Klafter Holz in Gasform	1 fl. 60 kr.
an $^1/_{10}$ Klaft. Holz an Einrieb	— fl. 40 kr.
	7 fl. — kr.

4. aus 1 Klafter weichem Holze Rothkohle erzeugt, so gewinnt man

an $^1/_2$ Ctr. Essigsäure	2 fl. 50 kr.
an $^2/_5$ Klafter Holz in Gasform	1 fl. 20 kr.
an $^1/_{10}$ Klaft. Holz an Einrieb	— fl. 30 kr.
	4 fl. — kr.

Obige Ertragsziffern können und sollen selbstverständlich nur einen allgemeinen Begriff davon geben, in welcher Weise die Rechnung etwa zu führen wäre, indem die localen Factoren hier unbekannt waren und fingirte Zahlenwerthe eingesetzt werden mussten. Zu bemerken bleibt noch, dass, wo sich die Verkohlungs-Anlage nicht in der Nähe der Hütte befindet, die Gase sich immer zum Eindampfen von Rothsalzlaugen etc. verwenden lassen. Dieselben werden aber um so mehr werth sein, je höher das rohe Holz selbst bereits im Preise steht.

Man begegnet häufig dem Einwande, dass die Holzverkohlung im geschlossenen Raume ganz unanwendbar, die Gewinnung der Nebenproducte also unausführbar sei in Gebirgsgegenden, in welchen das rohe Holz entweder gar nicht oder doch nicht leicht zu grösseren Massen sich zusammenbringen lässt. Es wurde indess bereits oben angedeutet, dass es keine besonderen Schwierigkeiten haben kann, auf mehreren im Walde zerstreuten Kohlstätten einzelne bewegliche Retorten oder sehr kleine Oefen aufzustellen, um wenigstens das werthvolle Rothsalz nebst Theer am Platze zu gewinnen, welche dann leicht an Orte transportirt werden können, wo ihre weitere Verarbeitung bequemer von Statten gehen kann.

10. *Ueber anderweitige Benutzung der Retorten oder Kohlöfen.* Eben so gut wie zur Darstellung gemeiner Holzkohle werden dergleichen Apparate sich geeignet erweisen zur Verkohlung von Torf. Es würde nur nöthig sein, den Torf nach gehörigem Austrocknen auf mechanischem Wege in einen dichteren Zustand zu bringen, damit eine möglichst feste Torfkohle erzielt werde. Noch besser würde es sein, die Einrichtung dahin etwas abzuändern, dass während der trocknen Destillation selbst beständig ein starker Druck auf die gesammte Torfmasse ausgeübt würde. Diese Bemerkung dürfte auch für die ähnliche Behandlung mancher Braunkohle gelten.

Endlich möge erwähnt werden, dass die trockne Destillation des Holzes im Grossen gleichzeitig ein ebenso einfaches als wirksames Hülfsmittel darbietet, um eine dauernde Conservirung aller Arten von Bau- und Nutzhölzern zu bewirken. Man hat zu diesem Zwecke nichts weiter zu thun, als dergleichen Hölzer in irgend eine geräumige Vorlage (Kasten etc.) zu bringen, in welche die Dämpfe des Holzessigs und Theeres aus einer nahen Retorte oder einem Kohlofen unmittelbar einzuleiten sind. Eine ganz ähnliche Benutzung der reinen Theerdämpfe, um jede mögliche Fäulniss und Zersetzung des Holzes für immer aufzuheben, ist bereits vor 50 Jahren vom Regierungsrathe Prechtl in Wien vorgeschlagen und auf Grund seiner eigenen Versuche dringend empfohlen worden. (Gewerbl. aus Württemberg 1873. Nr. 30 und 31; Pol. C.-Bl. 28. 114.)

Technische Notizen.

Gefärbte Stoffe, auf die 5 Hauptfarben Blau, Gelb, Roth, Grün u. Violet zu untersuchen, von F. Fohl. A. *Blau.* Die hauptsächlichsten Farbstoffe, welche in Betracht kommen, sind 1. das Campechenholzblau, 2. das Berlinerblau, 3. das Anilinblau, 4. das Indigoblau.

a. Man übergiesst den auf seine blaue Farbe zu untersuchenden Stoff mit Citronensäurelösung oder mit verdünnter HCl.

I. Geht die Farbe in's Roth oder Orange über, so ist es *Campechenholzblau.*

II. Verändert sich die Farbe nicht, so ist es einer der 3 anderen Farbstoffe.

b. Man taucht eine andere Probe des Stoffes in Chlorkalklösung.

I. Bleibt die Farbe unverändert, so ist es *Berlinerblau.*

II. Tritt eine Entfärbung oder eine gelbliche Färbung ein, so hat man es mit den Farben Nr. 3 oder 4 zu thun.

c. Man bringt deshalb eine andere Probe in Aetznatronlösung.

I. Der Stoff entfärbt oder verändert sich = *Anilinblau.*

II. Der Stoff bleibt unverändert = *Indigoblau.*

Ist die blaue Farbe des Stoffes durch diese Behandlung festgestellt, so kann man folgende Beweisversuche machen.

Campechenholzblau wird durch eine Säure geröthet und durch Aetznatron wieder hergestellt. Ein Stückchen des Stoffes verbrannt, giebt eine weisse oder grauliche Asche; die Asche ist weiss wie die Thonerde, weil Alaun als Beize gedient hatte; dieselbe ist grau von dem Kupferoxyde, wenn blauer Vitriol das Beizmittel war. Im letzteren Falle sind auch die Ränder der Flamme, beim Verbrennen, grünlich.

Berlinerblau lässt beim Verbrennen des Stoffes Eisenoxyd zurück, welches je nach der Intensität der Farbe mehr oder weniger beträgt.

Indigoblau. Es bleibt keine andere Asche, als die des Stoffes zurück, und diese ist weiss und leicht.

Anilinblau. Ist die Asche eines hiermit gefärbten Zeuges dieselbe, wie beim Indigoblau, so kann doch der blaue Farbstoff dem Zeuge durch Alkohol entzogen werden, und unterscheidet sich dadurch von dem Farbstoffe des Campechenholzes, dass Citronensäure denselben nicht röthet.

B. *Gelb.* Die vorzüglichsten gelben Farbstoffe sind: 1. die Rostfarbe (Eisenoxyd), 2. Pikrins., 3. Curcuma, 4. Gelbholz, 5. Wau, 6. Gelbbeeren, 7. Quercitron.

Diese verschiedenen Farben zu erkennen, muss vorerst die Gegenwart oder Abwesenheit von der Rostfarbe und der Pikrinsäure festgestellt werden.

I. 2 Proben des zu untersuchenden Zeuges werden deshalb, die eine in eine warme u. schwachsaure Ferrocyankaliumlösung und die andere in eine Cyankaliumlösung gebracht. Entsteht im ersten Falle eine blaue Färbung, so ist die *Rostfarbe* erwiesen, entsteht im anderen Falle eine blutrothe Färbung, so ist Pikrinsäure anwesend.

II. Tritt keine der beiden Reactionen ein, so wird eine andere Probe des Zeuges in eine kochende Seifenlösung (1 Thl. Seife, 200 Thle. Wasser) gethan.

a. Wird der Stoff röthlich braun und durch eine Säure wieder gelb, so deutet dieses auf — *Curcuma.*

b. Färbt sich der Stoff ganz dunkel, so ist die Farbe — Gelbholz.

c. Bleibt die Farbe in der Seifenlösung unverändert, so kann der Farbstoff von Wau, Gelbbeeren oder Quercitron herrühren.

Um diese zu unterscheiden, werden 3 Proben des Zeuges genommen. Mit Schwefelsäure lebhaft gekocht, verschwindet die Farbe, wenn sie *Wau* ist; in den anderen Fällen bleibt sie unverändert.

In Zinnsalzlösung gekocht, wird sie orangenfarbig, wenn *Gelbbeeren*, dagegen unverändert oder wenig verändert, wenn der Farbstoff *Quercitron* war.

Sollte Annato der Farbstoff sein, so wird er an seiner grünlich blauen Farbe erkannt, wenn das Zeug in conc. $S\Theta_4H_2$ getaucht wird. Es ist der einzige Gelbfarbstoff, welcher diese Reaction giebt. Chlor entfärbt ausserdem den Farbstoff von Quercitron, Curcuma, Gelbbeeren und Wau; Annato widersteht diesem Reagens.

C. *Roth.* Die in Betracht kommenden rothen Farben sind: 1. Cochenilleroth, 2. das Roth des Brasilienholzes, 3. des Krapps, 4. des Saffron carmine, 5. des Anilinroths.

Bleibt rothgefärbtes Zeug abwechselnd in kochender Seifenlösung, Salmiakgeist, Citronensaft und in einem Gemische von gleichen Theilen Zinnsalz, Salzsäure und Wasser unverändert, so hat man es mit *Krapproth* zu thun.

Tritt im Gegentheile eine Veränderung ein, so kann man auf die Abwesenheit des Krapps und die Gegenwart der vier anderen Farbstoffe rechnen.

Entsteht eine völlige Entfärbung durch das Seifenwasser, so ist der Farbstoff = Saffron carmine, besonders wenn die Farbe mit ihrer eigenthümlichen Schattirung, nachdem mit Wasser ausgewaschen und das Zeug mit Citronensaft geschüttelt wurde, nicht wieder erscheint.

Tritt die rothe Farbe nach dieser Behandlung, wenn auch schwächer, wieder ein, so ist der Farbstoff = Anilinroth.

Ist im anderen Falle die Farbe bei derselben Behandlung gelblichroth oder hellgelb, so können *Cochenille* oder *Brasilienholz* der Farbstoff sein.

Um diese beiden zu unterscheiden, taucht man von Neuem ein Stückchen des Zeuges in conc. Schwefelsäure, tritt sofort eine prächtige kirschrothe Färbung ein, so ist es *Brasilienholz*, und *Cochenille*, wenn die Farbe gelborange wird.

D. *Grün.* Die Färber unterscheiden 3 verschiedene Arten.

1. Grün, welches aus einer Mischung von Gelb und Blau entstanden ist.
2. Anilingrün aus dem Aldehyd.
3. Neuanilingrün aus dem Jodmethyl.

Nehmen im Allgemeinen die gemischten Farben ab, so können dennoch noch welche vorkommen. Die hauptsächlichsten sind:

1. Indigo mit Pikrinsäure, 2. Indigo und gelbe Pflanzenfarbstoffe, 3. Berlinerblau mit Pikrins., 4. Berlinerblau und gelbe Pflanzenfarbstoffe, 5. Anilin und Pikrinsäure, 6. Anilinblau und gelbe Pflanzenfarbstoffe. Die blauen Farbstoffe geben den Grundton dieser grünen Farbstoffe ab, welche gemischt sind. Da nun die gemischten blauen Farben, das Anilinblau ausgenommen, in Alkohol unlöslich sind und alle die erwähnten gelben Farbstoffe von Alkohol gelöst werden, so kann man an der grünen Farbe des Alkohols bei dieser Behandlung sofort erkennen, dass man es mit einem Gemische von Anilinblau und Gelb zu thun (es sei, dass man sich vorerst der Abwesenheit des Anilingrün versichert hat).

Der Gang, die Natur der grünen Farbstoffe zu erkennen, ist folgender:

In einem Wasserbade erhitzt man den zu untersuchenden Stoff mit 95 p. c Alkohol einige Min. Entweder färbt sich:

I. Der Alkohol gelb und der Stoff mehr und mehr blau, oder

II. der Alkohol wird grün und der Stoff behält seine Farbe, wenn auch nicht so intensiv.

Im ersten Falle kann es *Indigo* oder *Berlinerblau* sein; der Stoff wird deshalb mit Alkohol recht ausgekocht, mit reinem Wasser gut ausgewaschen und mit Chlorkalklösung übergossen. Tritt eine Entfärbung ein, so war *Indigo*, bleibt er unverändert, *Berlinerblau* die Grundfarbe der Mischung. Den gelb gefärbten Alkohol kann man zur Bestimmung des Gelbs, wie oben angegeben, verwenden.

Im zweiten Falle hat man es mit Anilingrün aus Aldehyd oder Anilingrün aus Jodmethyl oder Anilinblau mit Gelb zu thun.

Um diese 3 Farbstoffe zu unterscheiden, kocht man den Stoff mit schwacher Salzsäure, wird derselbe rosa oder lila, so ist *Anilingrün* aus *Jodmethyl*, färbt sich derselbe blau und Gelb löst sich, so ist *Anilinblau* und *Gelb*, entfärbt sich der Stoff oder wird er gelblich, so ist *Anilingrün* aus *Aldehyd* der grüne Farbstoff.

Der gelbe Farbstoff bei den gemischten Farben kann, wie oben bei Gelb angegeben, bestimmt werden.

E. *Violet.* Die Hauptfarben sind: 1. Gewöhnliches Anilinviolet, 2. Anilinviolet durch Jod, 3. Krappviolet, 4. Alkannaviolet, 5. Orchilviolet, 6. Campechenholzviolet, 7. Cochenilleviolet.

Bleibt der violette Stoff, in eine Chlorkalklösung getaucht, unverändert, so hat man es mit *Alkannaviolet* zu thun, im anderen Falle sind die 6 anderen Farben zu suchen. Ein anderes Stück des gefärbten violetten Stoffes, in Citronensaft getaucht, wird lebhafter, wenn eins von den *beiden Anilinviolette* vorhanden ist. Wird das Violet roth oder sogar gelb, so deutet dieses auf die anderen vier Farben.

Der Stoff, in Chlorkalklösung getaucht, mit Wasser ausgewaschen und in eine Lösung von Ferrocyankalium gebracht, giebt, wenn der violette Farbstoff *Krapp* oder *Cochenille* war, durch ihre dem Stoffe anhängende Beize von Eisenoxyd, eine blaue Färbung = *Berlinerblau.* Tritt diese Färbung nicht ein, so untersucht man weiter:

1. Ein Stück des Stoffes, in Chlorkalklösung getaucht, wird nankinggelb, wenn es *Krapp* ist; gänzlich entfärbt, wenn *Cochenille.*

2. Ein anderes Stück, in Kalkmilch gebracht, wird grau, und zuletzt fast farblos, wenn *Campecheholz;* geht in Blauviolet über, wenn Orchil der Farbstoff war.

3. Eine 3. Probe in Salzsäure, welche mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, getaucht, wird blauviolet und nach dem Auswaschen etwas röthlicher, wenn gewöhnliches *Anilinviolet* gegenwärtig ist; der Stoff wird blau, grünlich und nach dem Waschen helllila oder perlgrau, je nach dem Grunde der Farbe, wenn der Farbstoff *Anilinviolet* mit *Jod* (Hoffmann, Neu-Parma, Primula) war.

Aus der Asche kann man ebenfalls auf den Farbstoff schliessen. Enthält dieselbe Eisen, so weist dieses auf Krapp und Cochenille. Eine weisse Asche zeigt Orchil und Campecheholz an; die Anilinviolette geben keine Asche. Die Prüfung der Asche ist wichtig, man findet die angewandten Beizmittel, Eisen, Alaun, Chrom, so dass man aus diesen allein auf den Farbstoff schliessen kann. (Amer. Chemist; Arch. Pharm. [3] **4.** 64.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. – Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 13. **Chemisches** 1. April 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Einige Affinitätstafeln, von Jul. Thomsen. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Fontaine, Die *magnet-elektrischen Maschinen* auf der Wiener Welt-Ausstellung. Die Construction der magnet-elektrischen Maschinen befindet sich noch in ihrer Kindheit. Obgleich man sich von Apparaten, welche die Triebkraft direct in Elektricität umwandeln, ausserordentliche Vortheile für die Industrie versprechen darf, so giebt es doch auf der ganzen Erde kaum 6 Fabriken industrieller Maschinen dieser Kategorie.

Auf der Weltausstellung zu Wien, wo alle Zweige der Wissenschaft und Industrie in so ausgedehntem Maassstabe vertreten waren, zählte man nur vier Aussteller magnet-elektrischer Maschinen für industrielle Zwecke: Siemens in London, Siemens und Halske in Berlin, die Gesellschaft „l'Alliance" in Paris u. Gramme ebendaselbst. Die beiden ersteren, deren Leistungen auf diesem Gebiete allgemein bekannt und nach ihrem wahren Werthe gewürdigt sind, mögen hier übergangen werden; nur über die Maschine der „Alliance" u. diejenige von Gramme seien einige Details gegeben.

Die Maschine „l'Alliance" (beschrieben im Pol. Journ. **167.** 104) repräsentirt eine ausgezeichnete Lösung des Problemes des elektrischen Lichtes, und wenn sie nicht so kostspielig wäre und weniger Platz in Anspruch nähme, so würde sich ihre Anwendung rasch in weiteren Kreisen ausbreiten. Das in Wien ausgestellte Modell war 1,35 Mtr. hoch, 1,10 Mtr. lang und 1,30 Mtr. breit. Es umfasste 64 Spulen, am Umfange von 4 Broncescheiben, welche an eine und dieselbe horizontale Achse festgekeilt waren. Die Scheiben rotirten vor den Polen einer Reihe von Magneten mit einer Geschwindigkeit von 450 Umdrehungen per Minute. Das durch den Apparat erzeugte Licht war 250 Carcelbrennern gleich, die zur Bewegung nöthige Kraft 3 Pferdekräfte, der Preis, ausschliesslich der Lampe und des Reflectors, 8000 Frcs. Die Unterhaltungskosten dieser Maschine sind gering, und ihre Leistungen hinsichtlich der Constanz des Stromes und der Leichtigkeit der Handhabung sehr zufriedenstellend. Sie lässt sich jedoch nur zur Erzeugung des elektrischen Lichtes nützlich verwenden.

Die Gramme'schen Maschinen erzeugen Ströme, ganz analog denen der Volta'schen Säule, weshalb sich auch ihre Anwendung auf alle Arbeiten erstreckt, zu denen die letztere seither verwendet wurde. Die Galvanoplastik, das elektrische Licht, die Therapeutik, Telegraphie etc. können durch diesen neuen Elektricitätserzeuger bedeutend gewinnen. Drei Modelle dieser Maschine waren ausgestellt: eines für Versilberung, eines für Erzeugung des elektrischen Lichtes u. eines für Versuchszwecke im Laboratorium (beschrieb. Pol. J. **209.** 355). — Die Höhe der Maschine zur Versilberung beträgt 1,30 Mtr., die Breite 0,80 Mtr., ihre Basis ist viereckig mit abgerundeten Ecken, ihr Preis 5600 Frcs.; die Silberablagerung per Stunde beträgt 0,800 Kil.; zu ihrem Betriebe ist 1 Pferdekraft erforderlich. — Die Lichterzeugungsmaschine (beschrieben im Polyt. Journ. **208.** 166) bestand aus 6 verticalen Elektromagneten und einer Doppelspule auf einer Welle. Die Hauptdimensionen waren: Totalhöhe 1,40 Mtr., Breite 0,80 Mtr., Länge der Welle nebst Rolle 0,96 Mtr., Totalgewicht 960 Kilogrm. Sie lieferte einen elektrischen Strom, welcher einen 10 Mtr. langen und

0,001 Mtr. dicken Kupferdrath in's Glühen brachte. Die Intensität des erzeugten Lichtes entsprach ungefähr 900 Carcelbrennern. Ihr Preis belief sich auf 10000 Frcs. Gleich beim Beginne der Ausstellung wurde diese Maschine von der Pester Universität angekauft. *

Die Gramme'schen Maschinen haben in Wien zu einem eigenthümlichen Versuche Anlass gegeben, welcher eines Tages sehr wichtige Anwendung finden kann. Die Hauptmaschine wurde nämlich durch eine Gaskraftmaschine nach Lenoir's System in Gang gesetzt, und die entwickelte Elektricität in eine zweite Gramme'sche Maschine von kleineren Dimensionen geleitet. Letztere wirkte nun als wahrer elektrischer Motor, und setzte eine kleine Centrifugalpumpe von Neut und Dumont in Thätigkeit. Da die Experimentatoren keinen Apparat zur Messung der verbrauchten Kräfte bei der Hand hatten, so war es nicht möglich, den aus einer derartigen Einrichtung etwa resultirenden Nutzeffect zu bestimmen. Indessen haben diese ersten Versuche die Möglichkeit bewiesen, eine Kraft auf grosse Entfernung hin und zwar vortheilhafter, als durch anderweitige Transmissionsapparate, fortzupflanzen. Der Hauptvortheil der Transmission einer Kraft durch Elektricität läge in der Einfachheit der Aufstellung und in der Möglichkeit, senkrechte, den Transmissionsriemen oder Drathseilen unzugängliche Strecken zu bewältigen. Bei einem solchen Systeme würde die Entfernung zwischen dem Orte der Triebkraft und dem Orte der zu bewegenden Maschine keine Unterhaltungskosten verursachen; man hätte weder den Bruch eines Seiles, welcher bei der grossen Geschwindigkeit des letzteren ernstliche Gefahren darbieten kann, noch das Entweichen comprimirter Luft oder Wassers aus Leitungsröhren zu befürchten. Die Kosten zweier Gramme'scher Maschinen und zweier Kupferseile erscheinen zwar auf den ersten Blick ziemlich bedeutend; aber die Leichtigkeit der Anordnung und insbesondere die kaum in Betracht kommenden Unterhaltungskosten dürften in manchen Fällen dem neuen Systeme den Vorzug verschaffen. (Pol. Journ. **211.** 260.)

Siemens' *Universalgalvanometer.* Dieses Instrument dient sowohl zur Messung elektrischer Widerstände als auch zur Vergleichung elektromotorischer Kräfte und zur Messung der Stromintensitäten. (Pol. Journ. **211.** 263.)

O. Schenk, Ueber die *Veränderlichkeit der Spectra glühender Gase.* (Ztschr. für anal. Chem. **12.** 386.)

A. Gawalovski, *Trockenschrank* für beschleunigte Entfeuchtung von Rohzucker, Cellulose etc. Zum Trocknen von Rohzucker etc. verwendet Vf. den Gay-Lussac'schen Trockenschrank, welcher einige kleine Modificationen erlitt, und leistet selber, was exactes rasches Trocknen bei 100° C. betrifft, Alles, was von einem solchen Apparate gefordert werden kann. Der Haupttheil der Aenderung besteht in einer Blechschlange, welche unter der Trockenkammer derart angebracht ist, dass das eine Ende seitlich des Apparates eintritt, das andere in die Trockenkammer selbst mündet. Oben geht ein Stutzen aus der Trockenkammer, wie beim ursprünglichen Schranke, um die Feuchte abzuleiten. Anstatt durch eine Thüre ist die Kammer durch eine in Falzen laufende Glasplatte geschlossen, welcher ein der Oeffnung der Kammer entsprechender Filz oder Filterpapierrahmen aufgeklebt ist. Durch diese Filz- oder Papierdichtung ist ein luftdichter Verschluss ermöglicht, der bei halbwegs exacter Construction auch erreicht wird. Auf diese Art eingerichtet, entsteht ein Luftstrom von der seitlichen Oeffnung der Schlange durch die Trockenkammer bis zu dem oben befindlichen Stutzen. Die neu eintretende Luft wird jedoch in der Schlange durch das dieselbe umgebende kochende Wasser erwärmt und trocknet daher rascher als sonst die eingesetzten Rohzucker etc. Vervollständigt wird noch das Geräth, wenn an dem seitlichen Ende der Schlange ein Chlorcalciumrohr, und an dem oberen Stutzen ein Glasrohr, welches mit einem Bunsen'schen Tropfensauger in Verbindung steht, angebracht ist, dadurch wird ein constantes Eintreten von trockner 100° C. warmer Luft und Ableiten der entweichenden feuchten Dämpfe erzielt; ein derartig eingerichteter Schrank trocknet sehr rasch, was bei technischen Rohzuckeranalysen von Wichtigkeit ist. (Org. f. Rübenz.-Ind. in d. öster.-ung. Mon. 1873. 780; vom Vf. mitgetheilt.)

A. Weinhold, Eine Abänderung des sogen. *Giftheber*s. (Ztschr. für analyt. Chem. **12.** 425.)

---

* Während der Wiener Ausstellung wurden in London Versuche mit elektrischem Lichte angestellt, welche der Gramme'schen Maschine den ersten Rang unter allen Apparaten zur Erzeugung elektrischen Lichtes anweisen. Den Strom lieferte eine aus den Werkstätten des Erfinders zu Paris hervorgegangene kräftige Maschine. Ein von Whieldon und Cooke construirter, auf dem Westminster-Thurme aufgestellter Beleuchtungsapparat warf seine Strahlen nach allen Richtungen. Noch niemals war eine ähnliche Lichtintensität in einem einzigen Strahlenbündel vereinigt worden. In einer Entfernung von ungefähr 2 Kilometern wurde das Gaslicht des Wegham'schen Apparates, welches mit dem Lichte der Gramme'schen Maschine probeweise concurrirte, von dem elektrischen Lichte vollständig in Schatten gestellt.

3. Anorganische Chemie.

C. Scheibler, Ueber die *Darstellung der Phosphorsäure*, besonders in der Zuckerfabrication (vgl. u. unter Tech. Chemie S. 200). Hiezu benutzt man am besten die käuflichen Superphosphate und zwar selbstverständlich nur die reinen, nicht etwa die mit Ammoniaksalzen oder anderen löslichen Stoffen versetzten. Laugt man diese Superphosphate mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung, die wesentlich freie Phosphorsäure neben saurem phosphorsauren Kalk und Gyps enthält. Durch systematische Auslaugung, indem man die ersten Auszüge von Neuem mit frischem Superphosphat in Berührung bringt etc., kann man den Gehalt der Lauge an den beiden erstgenannten Bestandtheilen bis zu einem hohen Grade anreichern, während der Gypsgehalt derselben nicht bemerklich steigt. Man verfährt hierbei ungefähr nach demselben Princip, wie bei der Auslaugung der Rübenschnitzel durch Diffusion. Die Darstellung dieser Superphosphat-Auszüge hat keine Schwierigkeit und ein Arbeiter ist bald darauf eingeübt. Erforderlich sind eine Anzahl (etwa 3—4 Stück) oben offener Auslaugebottiche, die zweckmässig mit Blei ausgekleidet sein können. In dem ersten derselben wird etwa 1 Thl. Superphosphat mit 3—4 Thln. Wasser durch kräftiges Umrühren zu einer dünnen Milch gemischt. Man lässt absetzen und bringt die überstehende Lauge in den zweiten Bottich zu einer frischen Menge Superphosphat, während man den Bodensatz im ersten Bottich mit frischem Wasser anrührt u. s. f. In dem zuletzt angesetzten Bottich erhält man dann eine starke Lauge, während das Phosphat des ersten Bottichs mehr oder weniger erschöpft ist und dessen Bodensatz wesentlich nur aus Gyps besteht. Man entfernt diesen Gypsschlamm aus dem ersten Bottich und beschickt ihn von Neuem mit frischem Superphosphat, wodurch er nunmehr in der Reihenfolge zum letzten Bottich wird. Der ausgelaugte Gypsschlamm, dem immer noch etwas lösliche Phosphorsäure anhaftet, oder unaufgeschlossenes Phosphat innewohnt, wird, um diese Bestandtheile nicht zu verlieren, am besten in der Weise verwerthet, dass man ihn in den Stallungen ausbreitet und die Miststätten damit begiesst. Bei dieser Verwendung dient er dann noch als kräftiges Ammoniak-Absorbens und trägt zur Verbesserung der Stallluft bei. Die erzielte concentrirte Phosphatlauge enthält als Hauptbestandtheil Phosphorsäure, ferner sauren phosphorsauren Kalk, sowie eine bestimmte Menge Gyps; sie kann für Entkalkungszwecke, dort wo man den Gyps nicht scheut, wie z. B. bei den letzten Producten, direct angewandt werden. Um den Gypsgehalt ganz wesentlich zu verringern resp. völlig zu entfernen, bedarf es einer wenig kostspieligen Vorrichtung, welche gestattet, die Lauge durch Eindampfen zu concentriren. Hierzu sind nun eine oder mehrere flache Bleipfannen, gebildet aus Bleitafeln mit aufrecht umgebogenen Rändern erforderlich, die durch abgehende Dämpfe geheizt werden können. In dem Maasse, wie in diesen Pfannen die Lauge concentrirt wird, krystallisirt der Gyps aus und zuletzt resultirt eine Flüssigkeit von einem hohen Gehalte an Phosphorsäure und saurem phosphorsauren Kalke, die verhältnissmässig nur wenig Gyps enthält. Den vorhandenen sauren phosphorsauren Kalk dieser concentrirten Flüssigkeit kann man, was zweckmässig ist, dadurch beseitigen, dass man ihn durch Schwefelsäure in Phosphorsäure und Gyps spaltet. So lange man immer mit demselben Superphosphat arbeitet und die Auszüge davon durch Verdampfung auf dieselbe Saccharometerdichtigkeit oder Grädigkeit nach Beaumé etc. bringt, ist es nur nöthig, ein für allemal die in der Lauge vorhandene Kalkmenge zu bestimmen, um darnach die Menge Schwefelsäure zu berechnen, welche erforderlich ist, um diesen Kalk als Gyps auszufällen. Da die concentrirte Lauge bereits mit Gyps gesättigt ist, so kann dieser neu entstehende Gyps nicht gelöst bleiben, er fällt quantitativ aus und Flüssigkeit selbst wird nicht reicher an Gyps, als sie vor dem Ausfällen war. Diesen Gyps, sowie denjenigen, welcher sich beim Eindampfen der Laugen in den Bleipfannen abscheidet, bringt man in den mit frischem Superphosphat zu beschickenden Auslaugebottich zurück, um die diesem Gypse anhaftende Phosphorsäure nicht zu verlieren.

In der hier geschilderten Weise erzielt man zuletzt eine Lösung, welche wesentlich fast nur aus Phosphorsäure besteht und nur so wenig Gyps enthält, als der Löslichkeit desselben in dieser sauren Flüssigkeit entspricht. Für die meisten Zwecke dürfte selbige in dieser Reinheit völlig genügen, aber es ist leicht, dieselbe vollkommen gyps- oder vielmehr schwefelsäurefrei zu machen, wenn man noch in folgender Weise verfährt: Man ermittelt ein für allemal den Gypsgehalt einer nach obiger Vorschrift dargestellten Phosphorsäure für eine bestimmte Concentration und behandelt dieselbe mit der erforderlichen meist kleinen Quantität eines für diesen Zweck besonders dargestellten dreibasischen Bariumphosphates. Das letztere stellt man sich dar, indem man ein bestimmtes Volum der rohen Phosphorsäure mit einer dem Phosphorsäuregehalte entsprechenden Quantität von in Wasser gelöstem Chlorbarium versetzt, die Mischung mit Soda, Aetznatron oder Ammoniak neutralisirt und den entstehenden Niederschlag, welcher dreibasischer phosphorsaurer Baryt ist, auswäscht. Trägt man diesen Niederschlag noch feucht in die zu reinigende Phosphorsäure ein, so vereinigt sich die Schwefelsäure des Gypses mit dem Baryt dieses zugefügten Niederschlages zu unlöslichem schwefelsauren Baryt, der sich zu Boden setzt, während die Phosphorsäure

des Barytpräparates, sowie der Kalk des Gypses in Lösung bleiben. Die so behandelte Phosphorsäure ist, worauf es ankommt, frei von Schwefelsäure und enthält nur eine geringe äquivalente Quantität Kalk. (Pol. J. **211**. 275.)

F. Mohr, Ein *neues Eisensalz.* Von unbekannter Hand war dem Vf. ein Salz mit der Bezeichnung „(NaO, SO_3) (FeO, SO_3) + 4HO = 183, lässt sich, ohne Wasser abzugeben oder sonst zersetzt zu werden, bei 100° C. trocknen" zugesandt worden. Versuche, ein solches Salz darzustellen, waren nur von einem theilweisen Erfolge begleitet. Durch Zusammenkrystallisiren von Eisenvitriol und Glaubersalz wurden zwar Krystalle eines Doppelsalzes erhalten, in der Regel aber gemischt mit Eisenvitriolkrystallen. Die Analyse ergab wechselnde Resultate. Die Anwendung eines solchen Doppelsalzes statt des von Mohr eingeführten schwefels. Eisenoxydulammoniaks für die Maassanalyse würde hiernach nicht räthlich erscheinen. (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 373)

O. Maschke, Ueber *Wiedergewinnung der Molybdänsäure* aus den bei der Bestimmung der Phosphorsäure erhaltenen Filtraten. Indem wir auf die in der Originalabhandlung erörterten Principien verweisen, beschränken wir uns auf die vom Vf. gegebene Anweisung zur Ausführung derselben: Die molybdänsäurehaltigen sauren Flüssigkeiten wurden klar in Töpfe abgegossen und darin Marmorstücke in Weidenkörbchen so aufgehängt, dass diese von der Flüssigkeit genügend bedeckt waren. Nach geschehener Einwirkung versetzt man die Flüssigkeit mit Ammoniak in geringem Ueberschusse und erhitzt in einem eisernen Kessel sofort zum Sieden. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so giesst man die darüberstehende Flüssigkeit weg, süsst den Niederschlag mit etwas Wasser aus, bringt ihn auf ein Filter und trocknet ihn schliesslich an einem warmen Orte. 10 Thle. dieser trocknen molybdäns. Kalkerde werden nun mit 20 Thln. Wasser übergossen und unter Umrühren und ganz gelindem Erwärmen mit 30 Thln. Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht versetzt. Die klare Lösung erhält man in einer Porcellanschale oder in einem Kolben wenig Minuten lang im Sieden. Die abgeschiedene kalkerdehaltige Molybdänsäure lässt man absitzen, giesst die darüberstehende noch stark molybdänsäurehaltige Lauge ab und wäscht durch Decantiren so lange mit destillirtem Wasser aus, bis die Flüssigkeit sich schwer zu klären anfängt. Den feuchten Niederschlag löst man in verdünnter, kohlensäurehaltiger Ammoniakflüssigkeit, die Vf. aus 1 Thl. kohlens. Ammoniak, 50 Thln. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 150 Thln. Wasser bereitet. Nach vollständigem Absitzen der kohlens. Kalkerde wird filtrirt, das Filtrat im Wasserbade eingetrocknet und so lange erhitzt, als der Rückstand noch stark nach Ammoniak riecht. Zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks gehört eine weit höhere Temperatur. Die Ausbeute an Molybdänsäure beträgt 70—80 p. c. Sämmtliche Waschwasser aber werden vereinigt, mit Ammoniak versetzt und bis zum Sieden erhitzt, die sich abscheidende molybdäns. Kalkerde kann dann zur nächsten Arbeit aufgehoben werden. (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 380.)

4. Organische Chemie.

E. Dollfus, Beitrag zur *Kenntniss des Holzgeistes* und dessen Fabrication. (D. Ind.-Z. 1874. 102. 116.)

O. Nasse, Studien über die *Eiweisskörper.* In einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1873. 139) hatte Vf. die Vermuthung ausgesprochen, dass die Zersetzung der Proteinstoffe im thierischen Organismus in der Art erfolgt, dass dieselben zunächst unter Abscheidung sehr stickstoffreicher Atomcomplexe in Eiweisskörper übergehen, die der directen Oxydation unterliegen. Vf. versuchte zunächst, dieser Vermuthung eine positive Unterlage zu geben: er ging zu dem Zwecke von coagulirtem Eiweiss aus, stellte einerseits durch Einwirkung von Salzsäure und Pepsin daraus Syntonin dar, andererseits durch Digestion mit Pankreatin in schwach alkalischer Lösung und Erhitzen der erhaltenen Lösung nach Zusatz von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, ein coagulirtes Eiweiss. Diese drei Substanzen wurden hinsichtlich ihres Gehaltes an locker gebundenem Stickstoff untersucht. Es ergab sich Q (Verhältniss von locker gebundenem Stickstoff zum Gesammtstickstoff) für die Muttersubstanz 0,131, für Magensyntonin 0,133, für Pankreasalbumin 0,129. Die Differenzen fallen innerhalb der Beobachtungsfehler. Ausserdem ergab die Bestimmung des Gesammtstickstoffes u. des Schwefelgehaltes dieser drei Präparate sehr geringe Differenzen. Vf. meint, dass dieses Resultat seine Vermuthung nicht direct widerlege, weil die untersuchten Präparate nur die ersten Umwandlungsproducte darstellen. Die Werthe für Q sind nicht unerheblich höher, wie die früher erhaltenen. Diese Differenz erklärt sich daraus, dass das Kochen mit Barythydrat hier länger fortgesetzt ist. Die Versuche des Vf.'s, einzelne Mängel der Methode zu beseitigen, blieben ohne Erfolg. Ordnet man die Eiweisskörper nach ihrem Gesammtstickstoffgehalte, so sieht man, dass mit abnehmendem Gesammtstickstoff auch der locker gebundene Stickstoff sinkt, ganz besonders tritt diese Uebereinstimmung hervor, wenn man die gleichartigen Eiweisskörper in Gruppen ordnet. In einigen Fällen hat Vf. auch den Schwefelgehalt der Präparate bestimmt und es scheint danach, als ob parallel mit der Abnahme des Quotient Q auch der Schwefelgehalt abnimmt, doch ist dies Verhältniss nicht constant. Schliesslich sei

noch erwähnt, dass Vf. sich gegen die Annahme der Sulphaminsäure in den Eiweisskörpern nach Schultzen ausspricht, weil er sich häufig überzeugen konnte, dass bei der Zersetzung des Eiweiss mit Salzsäure keine Schwefelsäure gebildet wurde. (Pflüger's Arch. 8. 381; Medic. C.-Bl. 1874. 199.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Aeby, Ueber die *Verunreinigung der Grundwässer.* Bei der Untersuchung städtischer Trinkwasser wird gewöhnlich der Gehalt an Salpetersäure und salpetriger Säure als Maassstab für den Grad der Verunreinigung in den Vordergrund gestellt. Namentlich bietet der Nachweis von Nitriten ein besonderes Interesse, indem durch deren Gegenwart eine stärkere Verunreinigung durch Ammoniak und organische Substanzen angezeigt ist. Eine Reihe von Beobachtungen hat nun den Vf. belehrt, dass die Bildung von Jodstärke bei Anwendung eines klar filtrirten Jodzinkstärkekleisters neben sehr verdünnter Schwefelsäure in der Mehrzahl der Fälle nicht auf die Gegenwart von Nitrit, sondern von fein suspendirtem humuss. Eisen zurückzuführen ist, das nach Art aller Ozonide bei Zusatz von Säure allmälig Jod in Freiheit setzt, während die Reaction auf Nitrite sofort einzutreten pflegt. Aus diesem Grunde ist man, ohne gehörige Berücksichtigung dieser Verhältnisse, bei Anwendung des genannten Reagens häufig groben Irrthümern ausgesetzt, und selbst dann, wenn sich ein Wasser dem Auge nahezu als klar darstellt. Es berichtigt diese Thatsache eine Angabe Schönbein's, nach welcher eine höchst verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ein Mittel an die Hand geben soll, die Gegenwart von Fermenten in Trinkwassern nachzuweisen (s. die letzten Arbeiten Schönbein's, Basel 1872), indem nach der Angabe des genannten Autors viele Trinkwasser die Eigenschaft besitzen, Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Wasser und freiem Sauerstoff zu zerlegen, ohne sich letzteren anzueignen; und mit der katalytischen Wirkung von Fermenten sollte nun die Thatsache im Einklange stehen, dass ein Wasser nach dem Aufkochen die Fähigkeit verloren hat, besagte Wirkung hervorzubringen Es ist nun klar, dass diese Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd nicht von organischen oder organisirten Stoffen ausgeht, sondern durch das fein suspendirte humuss. Eisen bedingt ist, das nach Art aller Ozonide sich mit Wasserstoffsuperoxyd als Antozonid in Eisenoxydul und Wasser umsetzt, unter Enbindung von freiem Sauerstoff; nud die aufgehobene Wirkung nach dem Kochen findet ihre ebenso einfache Erklärung in dem Umstande, dass der beim Kochen gefällte kohlens. Kalk das humuss. Eisen mechanisch niederreisst, und auf diese Weise als Klärungsmittel wirkt. Eine weitere Behandlung dieses Themas liegt ausser dem Bereiche unserer Aufgabe. Das Angefürte beweist deutlich, dass dem Eisenoxyde des Bodens als Reinigungsmittel eine wichtige Rolle zukommt, indem es organische Substanzen in Form von Humusstoffen niederlegt und unter dem rastlosen Einflusse des Sauerstoffes der vollständigen Oxydation entgegenführt. (Ztschr. für anal. Chem. 12. 378.)

7. Analytische Chemie.

H. Kämmerer, *Trennung von Jodsäure und Ueberjodsäure.* Das Bariumjodat geht sehr leicht mit kohlens. Ammonium und Ammoniak nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von kohlens. Barium und Ammoniumjodat eine Umlegung ein, Bariumperjodat ist dagegen in ammoniakalischen Flüssigkeiten völlig unlöslich und wird durch kohlens. Ammoniak und Ammoniak nicht zersetzt. Diese Reactionen sind so scharf, dass sie ebensowohl zur genauen quantitativen Trennung beider Säuren, wie auch zur Erkennung sehr geringer Beimengungen von Jodsäure in Ueberjodsäure benutzt werden können. Das Bariumperjodat wird auch durch Ammoniumoxalat und Ammoniumsulphat bei Gegenwart von freiem Ammoniak, selbst bei längerem Kochen nicht zersetzt. Das dreimetallische Bleiperjodat widersteht gleichfalls allen Zersetzungsversuchen durch die genannten Salze. (Ztschr. f. anal. Chem. 12. 377.)

P. Hartl, *Prüfung der Zinnerze.* Man versetzt ein bestimmtes Gewicht (1—2 Grm.) des Erzes mit seinem vierfachen Gewichte geschmolzenen Cyankaliums in einer Porcellanschale und erhitzt. Nach 15—20 Min. sind die Oxyde des Zinnes und Eisens vollständig reducirt, und die Metalle am Boden der Schale im schwammigen Zustande vereinigt. Man giesst das Ganze auf eine eiserne Platte, behandelt die nach dem Erkalten sich leicht ablösende Masse mit Wasser, löst den dabei verbliebenen Rückstand in Salzsäure, fällt aus dieser Lösung das Zinn durch metallisches Zink, nimmt es nach dem Abwaschen wieder in Salzsäure auf und titrirt es mittels einer Lösung von doppelt-chroms. Kali bei Gegenwart von Jodkaliumkleister. (Chem. N. 27. 183; Pol. C.-Bl. 28. 201.)

H. Behaghel von Adlerskron, Ueber die *Bestimmung des Chlors und der Alkalien* in vegetabilischen und animalischen Substanzen. (Ztschr. f. anal. Chem. 12. 390.)

O. Maschke, *Blaue Molybdänsäurelösung als Reagens.* Uebergiesst man molybdäns. Kalk mit soviel verdünnter Salzsäure, dass bei schwachem Erwärmen klare Lösung erfolgt,

fügt dann etwas Zucker hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht sehr bald eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Statt des molybdäns. Kalkes kann man natürlich auch molybdäns. Ammonik, Kali oder Natron verwenden; man setzt dann soviel Salzsäure hinzu, dass auf einer polirten Marmorplatte deutliches, aber nicht heftiges Brausen stattfindet. Fügt man nach dem Erkalten der Flüssigkeit eine conc. Lösung von Chlornatrium oder Chlorcalcium hinzu, so bildet sich ein schwarzblauer, in der Flüssigkeit schwer zu erkennender Niederschlag. Man kann diesen Niederschlag als eine Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdänoxyd ansehen; er löst sich mit grosser Leichtigkeit nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol und besitzt eine ausserordentlich stark tingirende Kraft. Zur Darstellung der wässerigen Lösung benutzte Vf. folgende Gewichtsverhältnisse: 3,0 Grm. molybdäns. Kalk; 250 C.-C. Wasser, Salzsäure soviel, als zur Lösung erforderlich, und 2,0 Grm. Rohr- oder Traubenzucker. Nach dem Eintreten der dunkelblauen Farbe wird das Kochen ca. 5 Min. fortgesetzt. Ist der Niederschlag durch Chlorcalcium oder durch Chlornatrium erzeugt, so wäscht man ihn auf dem Filter zuerst mit dem Fällungsmittel und dann mit etwas Wasser aus. Sobald tief dunkelblaue Tropfen abfliessen, wirft man Filter nebst Inhalt in eine grössere Menge destillirten Wassers und verdünnt schliesslich auf 250 C.-C. Die blaue Lösung wird von kaustischen *Alkalien* und von oxydirenden Substanzen, wie *Chlor, salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Uebermangansäure* ausserordentlich leicht entfärbt. Vf. hat sie zur Auffindung der salpetrigen Säure in Brunnenwassern benutzt. Man versetzt zu diesem Zwecke das Wasser mit etwas Aetznatron, filtrirt, fügt soviel Essigsäure hinzu, dass nur noch schwach alkalische Reaction vorhanden ist, füllt mit dieser Flüssigkeit ein Reagensgläschen bis etwa zu $^3/_4$, setzt 6—10 Tropfen verdünnte Essigsäure und 1—2 Tropfen der blauen Molybdänsäurelösung hinzu, so dass beim Hindurchsehen parallel der Längsaxe des Glases und bei weisser Unterlage nur eine sehr schwach blaue Farbe erscheint. Enthält das Wasser auch nur wenige Zehntel eines Milligrammes salpetriger Säure in 1 Lit., so darf man auf eine Entfärbung innerhalb einer Stunde rechnen. Die Schnelligkeit und Schärfe der Reaction nimmt aber bedeutend zu, wenn man die gemischte Flüssigkeit kurze Zeit gelinde erwärmt. Mit Essigsäure angesäuerte und dann sehr schwach blau gefärbte Lösungen von salpetrigs. Kali, die in 1 C.-C. $^1/_{10}$ Milliontel Grm. salpetrige Säure enthielten, entfärbten sich nach gelindem Anwärmen in wenigen Minuten. Man sieht hieraus, dass die blaue Molydänsäurelösung der Jodkaliumstärkelösung fast Concurrenz machen könnte. Starkes und langes Erhitzen der Flüssigkeitist nicht rathsam; es scheint, dass dann andere Substanzen ebenfalls entfärbend einwirken. Jedenfalls bedarf dieser Punkt noch einer sorgfältigeren Untersuchung. (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 384.)

O. Maschke, *Erkennung der Molybdänsäure.* Nach Schönn (C.-Bl. 1870. 530) entdeckt man kleine Mengen von Molybdänsäure und ihren Verbindungen durch die Blaufärbung beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen. Diese Prüfung wird ausserordentlich bequem und gewinnt bedeutend an Sicherheit, wenn man folgendermassen verfährt: Man tupft etwas conc. Schwefelsäure auf ein muldenförmig gebogenes Platinblech, bringt eine kleine Menge der zerriebenen Substanz in die Schwefelsäure, erhitzt bis zu recht lebhaftem Dampfen, lässt erkalten und haucht nun wiederholt auf das Platinblech. Waren nach dem Erkalten nur geringe blaue Flecken sichtbar, so tritt nach dem Anhaucheu eine sehr bedeutende Blaufärbung der Schwefelsäure ein. Bei erneutem Anheizen des Platinbleches verschwindet die blaue Farbe sogleich, erscheint jedoch beim Erkalten wieder; auch durch Hinzufügen von verhältnissmässig vielem Wasser tritt gänzliche Entfärbung ein. Ist alle Schwefelsäure verdampft, so hört die Reaction natürlich auf, kann jedoch bei erneutem Zusatze von Schwefelsäure wieder hervorgerufen werden, so lange eben noch Molydänsäure vorhanden ist. Der ganze Hergang ist also wohl der, dass sich unter Entwickelung von Sauerstoff etwas Molybdänoxyd bildet und dass das schwefels. Molybdänoxyd nur bei einem gewissen Wassergehalte und bei niederer Temperatur eine intensiv blaue Farbe zeigt. (Ztschr. f. anal. Chem. **12**. 383.)

C. v. Schroff jun., Ueber den *Nachweis der Blausäure im Blute.* In zwei Fällen, welche unter den gewöhnlichen Erscheinungen letal verliefen, wurde das von Preyer angegebene Verfahren zum Nachweise des Blausäuregehaltes im Blute versucht. Dasselbe beruht bekanntlich auf der von Schönbein angegebenen Reaction, nach welcher blausäurehaltige Guajakharzlösung durch Kupferoxydsalze blau gefärbt wird. Schönbein (Jahresb. 1868. 865) benutzte zum Nachweise der Blausäure einen mit frisch bereiteter Guajakharzlösung von 3 p.c. Harzgehalt getränkten Filterpapierstreifen, der nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Wasser benetzt wird, das $^1/_{2000}$ Kupfersulphat enthält. Vogel (C.-Bl. 1869. 608) hat dasselbe Verfahren zum Nachweise des Cyangehaltes im Tabaksrauche mit einer concentrirteren Kupfersulphatlösung (1 : 500) angewendet. Preyer (Pflüger's Arch. 1869. 144) modificirte für seine Zwecke die Methode in der Weise, dass er das dem eben verendeten Thiere entnommene Blut in eine erwärmte, verdünnte Schwefelsäure enthaltende Retorte bringt, und aus derselben in eine Vorlage destillirt, welche das Guajakharz-Kupfersulphatgemisch enthält, worauf eine blaue Färbung desselben eintritt. Demgemäss wurde bei einem durch 0,1 Grm. Cyankalium, per os beigebracht, in 6 Min. getödteten kleineren Kaninchen

(958 Grm.) das durch Einschnitte aus dem Herzen und der unteren Hohlvene entnommene Blut in einen verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Kolben gebracht, derselbe mit einem durchbohrten Korke verschlossen, dessen Bohrung den einen Schenkel einer doppelt rechtwinkelig gebogenen Röhre aufnahm, während der andere Schenkel in eine das Guajakharz-Kupfersulphatgemisch enthaltende Eprouvette über dem Niveau der Flüssigkeit mündete, und nun destillirt. Als Reagens nahm Vf. eine frisch bereitete Guajakharzlösung von je 1 : 400 und eine Kupfersulphatlösung von 1 : 2000. Schon beim einfachen Vermischen der beiden Lösungen ohne Zutritt von Blausäure trat eine augenfällige blaue Färbung auf; beim Destilliren nun entstanden, sobald die ersten Tröpfchen des Destillates an der Wand der Eprouvette herabfliessend in die Flüssigkeit eintraten, in der an und für sich blauen Flüssigkeit dunkle blaue Ringe. Dasselbe Resultat erhielt man in einem anderen Falle. Immer aber trat, man mochte die Kupfersulphatlösung noch so verdünnt wählen, schon beim einfachen Vermischen beider Reagenslösungen eine deutliche blaue Färbung des Gemisches auf. Wenn nun auch in unseren beiden Fällen die Schönbein'sche Reaction sich mit dem Blute der vergifteten Thiere nachweisen liess und somit nach Preyer der Nachweis des Cyangehaltes im Blute geführt worden wäre, liessen doch schon einige wenige Controlversuche erkennen, dass eine Bläuung des Reagensgemisches nur mit einiger Reserve als Nachweis der Blausäure aufzunehmen ist. Ein mit der oben angewendeten Guajakharzlösung getränkter und nach dem Trocknen mit der Kupfersulphatlösung befeuchteter Filterpapierstreifen in dem Local, in dem die Destillation stattfand, frei an der Luft aufgehängt, liess schon nach einiger Zeit eine deutliche Bläuung erkennen. Beim Kochen von verdünnter Schwefelsäure in einer Eprouvette, wobei Stossen und leichtes Aufspritzen erfolgte, färbte sich ein im oberen Theile der Eprouvette angebrachter, ebenso wie im früheren Versuche hergerichteter Filterpapierstreifen gleichfalls blau. Später (die Versuche waren Juni 1870 angestellt) fand Vf. seine vorläufigen Resultate durch die Angaben von Schönn (C.-Bl. 1870. 392) und Lebaigne (Jahrb. 1869. 926) bestätigt, welche ausser Blausäure und Cyankalium eine ganze Reihe von Körpern anführen, die in Dampfform und in Lösungen eine Bläuung des Schönbein'schen Reagenspapieres und -Gemisches bewirken: Ammoniak, Ozon, Jod, Brom, Salpetersäure, Untersalpetersäure unterchlorige Säure, Chlorammonium, Chlorbarium, Bromammonium, Fluorammonium etc. Es dürfte daher diese Methode des Blausäurenachweises nur mit grosser Reserve und nicht ohne Unterlassung verschiedener variirter Controlversuche zu acceptiren sein. Zum Schlusse sei hier noch in Betreff der von Schönbein hervorgehobenen Nothwendigkeit, stets eine frische Guajakharzlösung anzuwenden, bemerkt, dass die obige Harzlösung, frei im Zimmer unverschlossen an der Luft stehen gelassen, am folgenden Tage zur Herstellung des Reagensgemisches verwendet, mit einem Tropfen Aqua Laurocerasi noch eine intensiv dunkelblaue Färbung gab, und selbst nach 48 Stunden auf Zusatz von Speichel sich deutlich stark bläute, somit wohl auch eine selbst 2 Tage alte Lösung als Reagens verwendet werden kann. (N. Rep. Pharm. **23**. 111.)

8. Technische Chemie.

C. M. Kurtz, Die *Alaunfabrication* in Montioni. (Pol. Journ. **21**. 358; Polyt. C.-Bl. **28**. 186.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika:* Aus dem Mormonenreiche (Utah): Geographisches, Geognostisches und die Bergwerks-Interessen desselben. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 73. 86. 93.)

Janoyer, Die *Erzeugung des Bessemerroheisens und seine Umwandlung in Stahl.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 105.)

Akerman, Ueber *Wärmeentwickelung im Bessemerprocesse.* (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 76. 81.)

J. Swain's *Cupolofen.* (Pol. C.-Bl. **28**. 183.)

E. Daggett, *Winnamuck-Bleihütte in Utah.* (Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 83.)

Patera's *Quecksilberofen.* **Küstel** berichtet, dass Patera mit seinem Quecksilberofen, dem die Einrichtung eines Muffelofens zu Grunde liegt, einen Versuch gemacht hat. Das Quecksilbererz muss für diesen Ofen pulverisirt werden, aber Patera glaubt, dass die Kosten des Zermalmens als geringfügig anzusehen sind im Vergleiche zu dem Werthe des höheren Ausbringens an Quecksilber, welches durch diesen Process erlangt wird. Die Beamten zu Idria geben einen Verlust von 37 p. c. Quecksilber zu, wenn der Erfolg mit ihren gewöhnlichen Proben verglichen wird, aber die gewöhnlichen Retortenproben, verglichen mit der Analyse, zeigen ausserdem noch einen anderweitigen Verlust. Die Analyse einer Reihe von Proben, verglichen mit den Retortenproben, gab im Durchschnitte noch 12 p. c. Verlust. Dieser mit dem obigen Verluste zusammengerechnet, würde einen Betrag von 49 p. c. als summarischen Verlust ergeben. Patera will das Erz zu 84 p. c. des wirklichen Gehaltes ausbringen. Küstel untersuchte die Abfälle, die bei dem Versuche erfolgt waren, in seiner Gegenwart, und wurde dabei keine Reaction auf Quecksilber bemerkt; die dabei angewendete Hitze blieb unter Rothglühhitze. Die Behandlung in der

Retorte geschieht unter Zulassung von so viel Luft, als nothwendig ist, um den Schwefel in schweflige Säure zu verwandeln, wobei metallisches Quecksilber erfolgt. (Min. and Sc. Press. **26**; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 91.)

Margueritte, *Reinigung von Zuckersäften.* (Pol. J. **211**. 327.)

E. Feltz, Ueber die *Einwirkung von Mineralsäuren auf Zucker* bei Gegenwart von Salzen der in den Rübensäften enthaltenen organischen Säuren. (Pol. J. **211**. 326.)

C. Scheibler, Ueber die Benutzung der *Phosphorsäure zur Entkalkung der Zuckersäfte* sowie über die rationelle Verwendung *der Superphosphate in den Zuckerfabriken.* Die Anwendung der Phosphorsäure in der Zuckerfabrication ist von dem Vf. und von Andern schon mehrfach vorgeschlagen. Er theilt jetzt die Resultate einiger Versuche mit, bei denen es ihm gelungen ist, aus alten normal eingedickten Melassen, aus denen kein Zucker mehr auskrystallisirte, durch Behandlung mit Phosphorsäure nach längerem Stehen immer noch eine ansehnliche Zuckermenge in schönen grossen Krystallen zu erhalten. Hierauf bespricht er die Frage, in welchem Stadium der Saftverarbeitung die Entkalkung und Neutralisation der Säfte mit Phosphorsäure vorgenommen werden soll, und führt dann Folgendes als die Vortheile dieser Entkalkungsmethode an: 1. Beseitigung nicht allein des Kalkes, sondern auch gewisser mit dem Kalke ausfallender organischer Nichtzuckerstoffe aus den Zuckersäften. 2. Verminderte Melassenbildung in Folge des kleiner gewordenen Nichtzuckergehaltes und der verringerten Alkalität. 3. Leichteres Kochen der Säfte und dadurch ermöglichte höhere Concentration derselben und vermehrte Zuckerausscheidung. 4. Reinerer Geschmack der Füllmassen und Producte. 5. Eventuelle Nichtbelastung der Knochenkohle mit der Aufgabe der Entkalkung, wodurch die Kohle in ihren anderen Functionen länger wirksam bleibt. 6. In Folge dessen Ersparniss an Salzsäure bei der Wiederbelebung dieser kalkärmeren Kohle. — Ueber die *Darstellung der Phosphorsäure* vergl. oben S. 195. (Pol. J. **211**. 267.)

Lintner, Zum *Pasteurisiren des Bieres.* Bekanntlich hat Pasteur in dem ganz fertigen flaschenreifen Weine immer noch mikroskopische Pflänzchen gefunden, denen er die weiteren Veränderungen und insbesondere auch die Krankheit des Weines zuschreibt. Um den Wein zu conserviren, ist es nöthig, diese Pflänzchen zu tödten, wozu sich ihm die Anwendung der Wärme als praktisch gezeigt hat. Das Erwärmen der Weine geschieht bis auf 60° C. und kann auch durch einen einfachen Apparat mit Wein in Fässern vorgenommen werden. Schon lange vor Pasteur haben andere Chemiker gezeigt, dass man pflanzliche und thierische Stoffe dadurch vor weiterer Zersetzung bewahren kann, dass man sie erhitzt und dann vor der Luft schützt, welche stets die Keime für Schimmel-, Hefe- und Essigpflänzchen enthält; so werden Nahrungsmittel aus dem Pflanzen- u. Thierreiche in Töpfen, die mit vollkommen schliessendem Deckel verschlossen sind, gekocht, Jahre lang aufbewahrt. Fleisch, in verlötheten Blechbüchsen erhitzt, bleibt unverändert. Schröder hat gezeigt, dass die leicht zersetzbare Fleischbrühe und Milch nicht verderben, wenn sie längere Zeit erhitzt werden, und man die Oeffnung der Gefässe richtig mit gereinigter Baumwolle verschliesst. Fruchtsäfte u. Früchte werden nach der sog. Appert'schen Methode schon längst in Flaschen erhitzt und gut verkorkt, um aufbewahrt zu werden. Ganz in gleicher Weise, wie Früchte und andere Fruchtsäfte, können wir auch den Most vor dem Gähren schützen, wenn wir ihn auf 75° C. erhitzen. Durch viele von Pasteur selbst und von anderen Personen ausgeführte Versuche wurde nun festgestellt, dass bei richtig und rechtzeitig ausgeführtem Erhitzen des Weines 1. der Wein wesentlich haltbarer wird, so dass er bei einiger Sorgfalt ohne Gefahr auch in warmen Kellern aufbewahrt und in grosse Ferne versendet werden kann; 2. der Wein zuerst trübe, später aber schön hell wird und den Charakter eines älteren Weines annimmt; 3. von der Güte, selbst der Bouquetweine, nichts verloren geht. Durch das Erhitzen werden aber auch Bestandtheile des Weines unlöslich, und es wäre denkbar, dass diese sich ausscheidenden Stoffe zum Leben der oben erwähnten Pflänzchen nöthig seien, so dass also auf oder in erhitzt gewesenem Weine solche Pflänzchen sich nicht mehr entwickeln könnten, auch wenn sie in den Wein gebracht würden. Nach den Versuchen von Nessler (Vorträge über die Behandlung des Weines. 2. Aufl. Ulmer, Ravensburg, 1873) ist dies jedoch nicht der Fall; es bildeten sich Essigpflänzchen und in Folge dessen Essig auch auf dem erhitzt gewesenen Weine, als durch die Luft Sporen der Pflänzchen dahin gelangten. Durch das Erhitzen schützt man also den Wein nur so lange vor dem Verderben, als es gelingt, zu verhindern, dass solche Pflänzchen durch die Luft oder in anderer Weise hinein gelangen.

Velten in Marseille hat nun (wie schon vor 4 Jahren H. Fleck, C.-Bl. 1870. 393) das Verfahren Pasteur's mit bestem Erfolge auch auf Bier in Flaschen angewendet, indem er dasselbe 30 Minuten lang im Wasserbade einer Temperatur von 46 bis 48° C. aussetzte und dann sehr rasch abkühlen liess. In der Staatsbrauerei Weihenstephan, wo das sogen. Pasteurisiren des Bieres im Grossen durchgeführt wird, kam man auch zu folgenden Resultaten: 1. das Bier wird haltbarer, so dass es ohne Gefahr an warmen Orten aufbewahrt und in grosse Ferne versendet werden kann; 2. das Bier trübt sich beim Erwärmen nicht, sondern setzt erst nach längerer Zeit einen Bodensatz ab; 3. je abgelagerter das Bier ist vor

seinem Abfüllen auf Flaschen, um so später und um so geringer wird sich ein Bodensatz bilden, oft erst nach Jahr und Tag; 4. der mit der Zeit sich bildende Bodensatz besteht gewöhnlich nur aus stickstoffhaltigen Stoffen; hier und da findet man auch einige Hefezellen und Essighefe (Mycoderma aceti), letztere besonders in dem Falle, wenn der Kork der Flasche dieselbe nicht luftdicht verschliesst; 5. der Geschmack des Bieres wird im Vergleiche mit dem nicht erwärmten Biere durch das Pasteurisiren etwas verändert; er wird weichlicher, was sich aber durch das Lagern wieder mehr und mehr verliert und auch bei lichteren Bieren mehr hervortritt als bei dunkleren, insofern die letzteren nicht mit Farbmalz und Couleur gefärbt, sondern aus einem durchaus etwas mehr gebräunten Malze bereitet worden sind; 6. wenn das Bier mit genügender Kohlensäure in die Flaschen gefüllt und diese richtig verkorkt wurden, so wird dasselbe beim Ausgiessen stets vorzüglich schäumen; 7. je länger man das Bier aufbewahren will, um so höher muss die Temperatur sein, welche man zur Erwärmung desselben anwendet. — 46 bis 48° C. für Biere, die vor 2 Monaten verbraucht werden, — 50 bis 52° C. für solche, die 2 bis 3 Monate lagern sollen, — 53 bis 54° C. (und höher) für die zum längsten Lagern bestimmten. Eine sehr lange Haltbarkeit kann solchen Bieren gegeben werden, wenn man sie nach mehreren Monaten wiederholt erwärmt.

In Weihenstephan wurde Exportbier noch in Flaschen aufbewahrt, das im November 1871 gebraut und Anfangs Mai 1872 in Flaschen gefüllt worden ist, und welches nach den Untersuchungen von Roth, die er mit dem Inhalte zweier Flaschen vorgenommen hat, gegenwärtig (1872) noch folgende Zusammensetzung und Eigenschaften besitzt: Bier Nr. 1: 6,743 Extract, davon 1,00 Zucker, 3,51 Alkohol; Bier Nr. 2: 6,804 Extract, davon 3,48 Alkohol. Beide Biere hatten eine sehr geringe Quantität Bodensatz gebildet, Nr. 1 aber bedeutend mehr als Nr. 2, welcher hauptsächlich aus stickstoffhaltigen Stoffen bestand, denen bei Nr. 2 einige normale Hefezellen, bei Nr. 1 aber auch etwas Essighefe beigemengt war. Der Kork von Nr. 1 hatte auch nicht so dicht auf der Flasche gesessen, wie der von Nr. 2. In Betreff des Säuregehaltes beider Biere entsprachen 100 C.-C. Bier von Nr. 1 2,7 C.-C., 100 C.-C. von Nr. 2 2,? C.-C. Normal-Natronlauge. Bekanntlich schwankt der normale Säuregehalt der Biere zwischen 1,8 und 2,6 C.-C., auf diese Natronlösung bezogen. Uebrigens waren beide Biere noch ganz vorzüglich; sie schäumten gut und hatten einen feinen, dem des Madeira-Weines ähnlichen Nebengeschmack.

Um zu ersehen, welche Veränderungen die Hefe beim Erwärmen des Bieres erfährt, setzte man in einige Flaschen dem Biere vor dem Erwärmen etwas Hefe — vollkommen gut und rein — zu. Nach dem Erkalten zeigte sich die Hefe unter dem Mikroskope zusammengeschrumpft. und ihr Inhalt geronnen und theils entleert. Als man mit der pasteurisirten Hefe etwas Würze anstellte, trat zwar Gährung ein, aber es bildete sich nur kleine Hefe (Saccharomyces exiguus) und Essighefe. Diese wiederholt zu einem Gährungsversuche benutzt, ging dann vollkommen in Essighefe über. (Bayer. Bierbr.; Pol. C.-Bl. **28**. 194.)

P. Pfund, *Theorie und Praxis der Schnellessigfabrication.* (Pol. J. **211**. 280.)

Th. B. Fogarty, *Maschine zur Bereitung von Leuchtgas*, genannt „*Excelsior*." Diese Maschine stellt, gleich vielen anderen Apparaten, das Gas aus carburirter Luft dar. Als Rohmaterial dient Gasolin von 0,666 spec. Gew., welches gegen 80° C. ins Sieden kommt. (Pol. C.-Bl. **28**. 178.)

M. L. Gruner, *Wärmeeffect und Classification der Steinkohlen.* (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 96.)

M. Ballo, Weiterer Beitrag über die *Anwendbarkeit des Naphtalins in der Farbstofftechnik.* In der Absicht, ein Dinaphtylamin aus Naphtylamin und Bromnaphtalin darzustellen, erhitzte Vf. die genannten Substanzen im molecularen Verhältnisse im offenen Kolben bis nahe zum Siedepunkte und beobachtete dabei, dass die Masse sich dunkel färbt und im durchfallenden Lichte dunkelroth erscheint. Ein längere Zeit hindurch fortgesetztes Erhitzen im Wasserbade, führt ebenfalls zum Ziele. Nach dem Erkalten bleibt die Masse flüssig. Aether löst alles Flüssige daraus auf und hinterlässt ein dunkelgefärbtes, in dünnen Schichten blau erscheinendes Pulver, welches sich in Alkohol mit schön violetter Farbe löst. Dieser Körper ist das bromwasserstoffs. Salz einer Base, welche sich aus der alkoholischen Lösung des Salzes nach Zusatz von etwas Ammoniak und viel Wasser in Form von dunkelblauen Flecken ausscheidet. Filtrirt man dieselben ab, löst sie in Alkohol auf und setzt etwas Salzsäure oder Essigsäure hinzu und verdampft bis zur Trockne, so bleibt das salzs., resp. essigs. Salz in Form einer kupferfarbenen, metallisch glänzenden Schicht zurück. Die Menge des so gebildeten Körpers ist sehr gering, und es ist in dieser Beziehung ganz gleichgültig, ob man auf 1 Mol. Naphthylamin 1 oder 2 Mol. Bromnaphtalin nimmt. Auch scheint die Mitwirkung der Luft wesentlich zur Bildung desselben beizutragen, da sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der genannten Substanzen im zugeschmolzenen Rohre kein Farbstoff bildet, selbst wenn das Erhitzen bis 200° und Tage lang fortgesetzt wurde. Ein näheres Eingehen in das Studium der Eigenschaften sowohl, als auch der Erforschung einer Methode, welche diesen Farbstoff in reichlicher Menge liefern würde, war dem Vf. jetzt nicht möglich. (Pol. J. **211**. 301.)

Einige Affinitätstafeln,

von

Jul. Thomsen.

In den folgenden Tafeln hat der Vf. die wichtigsten der von ihm erreichten Resultate bezüglich der gegenseitigen Affinität der Metalloide systematisch geordnet zusammengestellt. Einige neue Resultate hat er hinzugefügt und einige ältere berichtigt. In ähnlicher Art hat er schon früher seine Resultate bezüglich der Neutralisation (Ber. Chem. Ges. 4. 586) und der latenten Wärme (Ber. Chem. Ges. 6. 710) zusammengestellt. Man wird sich erinnern, dass die Reaction durch die Formel

$$Q = (A, B, C \ldots)$$

ausgedrückt wird, indem A, B und C die bei der Reaction wirkenden getrennten Körper bezeichnen. Die entstehenden Verbindungen sind gewöhnlich ohne nähere Erläuterung aus dieser Formel erkennbar.

	Reaction.	Wärmetönung.	Anmerkungen.
	1. Wasserstoff.		
Wasser	(H_2,O)	68360^c	
	Mol. Verdampfungswärme bei 100°	9660	Régnault.
	Mol. Schmelzwärme	1440	Bunsen.
Hydroxyl	(H_2,O_2,Aq)	45290	
	(H_2O,O)	—23070	
	(H_2O_2Aq,H_2)	91430	
	2. Chlor.		
Unterchlorige Säure	(Cl_2,O)	—18040^c	Gasförm. Säure.
	(Cl_2O,Aq)	+ 9440	Absorption d. Gases durch Wasser.
	(Cl_2,O,Aq)	— 8600	
	(Cl,O,H,Aq)	+29880	
	$(ClOHAq,KOHAq)$	+ 9980	
Chlorsäure	(Cl_2,O_5,Aq)	—20480	
	(Cl,O_3,H,Aq)	+23940	
	$(ClO_3HAq,KOHAq)$	+13760	
	(ClO_3K,Aq)	—10040	
	(KCl,O_3)	— 9760	
	$(HClAq,O_3)$	—15380	
	$(KClAq,O_3)$	—15370	
Chlorwasserstoff	(Cl,H)	+22000	Gasförmige Säure.
	(ClH,Aq)	17320	Absorption derselb.
	(Cl,H,Aq)	39320	
	$(ClHAq,KOHAq)$	13750	
	3. Brom.		
Bromsäure	(Br_2,O_5,Aq)	—43520^c	
	(Br,O_3,H,Aq)	+12420	
	$(BrO_3HAq,KOHAq)$	13750	
Bromwasserstoff	(Br_2,Aq)	1080	Lösungsw. d. Broms.
	$(BrHAq,O_5)$	—15960	
	(Br,H)	+ 8440	Gasförm. Säure.
	(BrH,Aq)	19940	
	(Br,H,Aq)	28380	
	$(BrHAq,KOHAq)$	13750	

	Reaction.	Wärmetönung.	Anmerkungen.
	4. Jod.		
Jodsäure	(J_2,O_5)	44960^c	Anhydrid.
	(J_2O_5,Aq)	— 1900	Ditte.
	(J_2,O_5,Aq)	43060	
	(J,O_3,H)	57880	Kryst. Hydrat.
	(JO_3H,Aq)	— 2170	
	(J,O_3,H,Aq)	55710	
	$(JHAq,O_3)$	42540	
	$(JO_3HAq,KOHAq)$	13810	
Ueberjodsäure	(J,O_6,H_5)	185780^c	Kryst. Hydrat.
	(JO_6H_5,Aq)	— 1380	
	(J,O_6,H_5,Aq)	184400	
	(J,O_4,H,Aq)	47680	
	$(JHAq,O_4)$	34510	
	(J_2,O_7,Aq)	27000	
	$(JO_6H_5Aq,KOHAq)$	5150	(Ber. Ch. Ges. 6. 2.)
	$(JO_6H_5Aq,2KOHAq)$	26590	(Ber. Ch. Ges. 6. 2.)
Jodwasserstoff	(H,J)	— 6040	Gasförmige Säure.
	(HJ,Aq)	19210	
	(H,J,Aq)	13170	
	$(HJAq,KOHAq)$	13680	
	5. Schwefel.		
Schweflige Säure	(SO_2,Aq)	7700^c	Gasförmige Säure.
	(SO_2,Aq)	1500	Condensirte Säure.
	(S,O_2)	71070	Favre u. Silberm.
	(S,O_2,Aq)	78770	
	$(SO_2Aq,2NaOHAq)$	28970	
Schwefelsäure	(SO_2,O)	32160	SO_3 wird flüssiges Anhydrid.
	(SO_2,O,Aq)	71330	
	(SO_2Aq,O)	63630	
	(SO_2,O_2,H_2)	121840	
	(SO_3,H_2O)	21320	SO_4H_2 wird flüssiges Hydrat.
	(SO_4H_2,Aq)	17850	
	(SO_3,Aq)	39170	Flüssiges Anhydrid.
	(S,O_3)	103230	Unter der Voraussetzung, dass $(S,O_2) = 71070^c$.
	(S,O_4,H_2)	192910	
	(S,O_4,H_2,Aq)	210760	
	$(SO_3Aq,2NaOHAq)$	31380	
Unterschwefels.	$(2SO_2,O,Aq)$	68950	
	$(2SO_2Aq,O)$	53550	
	(SO_3Aq,SO_2Aq)	— 10080	Wenn S_2O_5Aq sich bildet.
	(S_2,O_5,Aq)	211090	Wenn $(S,O_2) = 71070^c$.
	(S_2,O_6,H_2,Aq)	279450	
	$(S_2O_5Aq,2NaOHAq)$	27070	

	Reaction.	Wärmetönung.	Anmerkungen.
Unterschweflige Säure	(SO_2,S,Aq)	— 1570^c	
	(SO_2Aq,S)	— 9270	
	(S_2O_2Aq,O_4)	215300	
	(S_2,O_2,Aq)	69500	Wenn (S,O_2) = 71070^c.
	(S_2,O_3,H_2Aq)	137860	
Tetrathionsäure	$(2SO_2,O,S_2,Aq)$	62820	
	$(2SO_2Aq,O,S_2)$	47420	
	(S_4,O_5,Aq)	204960	Wenn (S,O_2) = 71070^c.
	(S_4,O_6,H_2,Aq)	273320	
Schwefelwasserstoff	(S,H_2)	4510	
	(SH_2,Aq)	4750	
	(S,H_2,Aq)	9260	
	$(SH_2Aq,NaOHAq)$	7740	vide Pogg. Annal. 140. 522.
	6. Selen.		
Selenige Säure	(Se,O_2)	57710^c	Kryst. Anhydrid.
	(SeO_2,Aq)	— 920	
	(Se,O_2,Aq)	56790	
	$(SeO_2Aq,2NaOHAq)$	27020	
Selensäure	(Se,O_3,Aq)	77240	
	(SeO_2,O,Aq)	19530	
	(SeO_2Aq,O)	20450	
	$(SeO_3Aq,2NaOHAq)$	30390	
	7. Tellur.		
Tellurige Säure	(Te,O_2,H_2O)	81190^c	
Tellursäure	(TeO_2Aq,O)	25850	
	(Te,O_3,Aq)	107040	
	8. Stickstoff.		
Ammoniak	(N,H_3)	26710^c	Ammoniakgas.
	(NH_3,Aq)	8440	
	(N,H_3,Aq)	35150	
	$(NH_3Aq,HClAq)$	12270	
	(NH_3Aq,H_2,SAq)	6190	
	(N,H_4,Cl,Aq)	86740	
	(N,H_4,Br,Aq)	75800	
	(N,H_4,J,Aq)	60580	
	(N,H_5,S,Aq)	50600	
	(N,H_4,Cl)	90620	Kryst. Salze aus d. gasförmigen Bestandtheilen gebild.
	(N,H_4,Br)	80180	
	(N,H_4,J)	64130	
	(NH_3,HCl)	41910	
	(NH_3,HBr)	45030	
	(NH_3,HJ)	43460	
Stickstoffoxydul	(N_2,O)	— 18320	Gasförm. Product.
Untersalpeters.	(NO,O)	+ 19570	
	(NO_2,Aq)	7750	

	Reaction.	Wärmetönung.	Anmerkungen.
Salpetersäure	$(2NO_2Aq,O)$	18300	
	(N_2O_2,O_3,Aq)	72940	
	(NO_2,O,H,Aq)	51080	
	9. Kohlenstoff.		
Kohlenoxyd und Kohlensäure	(CO,O)	66810^c	
	(CO_2,Aq)	5880	
	(CO,O,Aq)	72690	
	(C,O_2)	96960	Favre u. Silberm. für Holzkohle.
	(C,O)	30150	Wenn $(C,O_2) =$ 96960^c.
Sumpfgas, Aethylen u. Acetylen	(CH_4,O_4)	4.52480^c	
	(C_2H_4,O_6)	6.55800	
	(C_2H_2,O_5)	5.62110	
	(C,H_4)	23760	Wenn $(C,O_2) =$ 96960^c.
	(C_2,H_4)	— 4160	
	(C_2,H_2)	— 48270	

(Ber. Chem. Ges. 6. 1533; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Pituri, ein neues Narcoticum. Aus Queensland erhalten wir Nachrichten über ein von den Eingebornen nach Art des Betels oder Tabaks benutztes Narcoticum, über dessen Abstammung allerdings die bisherigen Berichte keine sichere Auskunft geben, welches aber nichts destoweniger die Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. In einer Mittheilung in der New South Wales Medical Gazette, Vol. III., Nr. VIII., Mai 1873, bemerkt Dr. G. Bennett, dass er durch Mr. Hill ein Präparat erhielt, das aus den Blättern der von den Eingebornen des Innern als Pituri bezeichneten Pflanze gewonnen wurde. Die Blätter stammten von James Gilmour, der sie auf seiner Expedition zur Aufsuchung des bekannten Dr. Leichhardt von den Eingebornen bekam, welche dieselben als stimulirendes Narcoticum benutzen und theilweise wie Tabak rauchen. Das Präparat war eine Flüssigkeit von spirituösem Charakter, als ob bei der Destillation eine Fermentation stattgefunden hätte, welche nach der Angabe von Hill in der Gabe von einem Theelöffel voll in einem Glase Wasser ein brennendes Gefühl im Magen hervorrief, worauf Schwindel und Erbrechen folgte.

Genauere Nachrichten über das Pituri hat schon im März 1872 Dr. Bancroft in einem Vortrage in der Queensland Philosophical Society gegeben, welcher ebenfalls von Gilmour die getrockneten Blätter erhielt. Nach Gilmour's Angabe beschränkt sich der Gebrauch des Pituri auf die Männer eines Stammes, welcher sich durch die allgemeine Einführung der Circumcision auszeichnet und als Maluta bezeichnet wird. Die alten Männer dieses Stammes kauen vor jeder ernsthaften Unternehmung eine Quantität der getrockneten Blätter, etwa einen Esslöffel voll, welche sie mit der Asche einiger verbrannter Zweige mischen; sie kauen dasselbe mit Unterbrechungen, wobei sie den Bissen hinter das Ohr placiren und schlingen schliesslich das Ganze hinunter, worauf sie sich zu ernsten Unternehmungen angeregt fühlen. Bei Gilmour und seinen Begleitern bewirkte das Pituri heftiges Kopfweh und die Untersuchung der Blätter in Folge Einathmung des Staubes intensives Niesen und Schleimabsonderung.

Auch in dem Tagebuche des Mr. Wills findet sich eine Erwähnung des Pituri, welcher Name von den Eingebornen Bescheri oder Petscheri ausgesprochen wird. Wills bezeichnet ihn als eine Mischung der eigentlichen zerkleinerten Pituriblätter mit Acaciablättern, kleinen getrockneten Beeren mit nierenförmigem Samen und unaufgeschlossenen Blüthenknospen von der Form kleiner Capern.

Bancroft hat mit einem Aufgusse der Blätter Versuche angestellt, wonach dieselben stark giftige Eigenschaften zeigen. Sie bedingen zuerst ein Stadium der Aufregung mit beschleunigter Respiration und bei Hunden und Katzen mit Erbrechen und profusem Speichelfluss. Hierauf folgen unregelmässige Muskelbewegungen und allgemeine Convulsionen, dann Lähmung der respiratori-

schen Function der Medulla und Tod, oder keuchende Respiration mit langen Pausen, dann beschleunigte Respiration mit Rückkehr des Bewusstseins, schliesslich normale Respiration mit allgemeinem Torpor, nicht ohne Gefahr des Lebens. Vom Munde aus wirkt das Gift weniger kräftig als bei Einführung in den Mastdarm. Unter die Haut gebracht bewirkte ein Vierteltropfen bei einer Katze Aufregung und Muskelkrämpfe.

Die Blätter sind anscheinend nicht identisch mit einem von den australischen Eingebornen als Yarran bezeichneten Rauchmittel, welches die Blätter einer Tetranthera, eines Baumes aus der Familie der Laurineen darstellt und auch von Europäern bei asthmatischen Anfällen mit Nutzen geraucht wird. (N. Jahrb. f. Pharm ; Pharm. C.-H. 15. 22.)

Technische Notizen.

Das Empfindlichmachen des Gelatine-Papieres. Dies geschieht mittels einer Auflösung von einem Theile doppeltchromsaurem Kali in 20 Thln. Wasser. Je reiner das Chromsalz ist, um so besser hält sich das empfindliche Papier. Sollen kleinere Blätter, von 18 bis 20 Quadratzoll, empfindlich gemacht werden, so giesst man die obige Lösung in eine Porcellan- oder Zinkschale. Der Boden der Schale muss wenigstens einen halben Zoll mit Flüssigkeit bedeckt sein. Man taucht das Gelatinepapier hinein und lässt es liegen, bis es weich geworden, wozu gewöhnlich 30 bis 40 Secunden ausreichen. Dann nimmt man es heraus und legt es mit der Gelatineseite nach unten auf eine gut gereinigte Glasplatte. Durch Ueberstreichen mit einem nicht zu harten Kautschukwischer entfernt man einen grossen Theil der Flüssigkeit aus dem Papiere. Wenn man das Papier jetzt vom Glase abhebt, hat es eine schöne glatte Fläche, an der sich keine Streifen und Tropfen mehr bilden können, weil das Papier bereits halbtrocken ist. Man hängt es an einer Latte mit Stiften zum Trocknen auf; es verträgt alsdann eine viel höhere Temperatur, als wenn man das Auspressen der Flüssigkeit unterlassen hatte. Bei kaltem Wetter kann das Papier einige Minuten im Chrombade bleiben; das Papier muss darin weich und geschmeidig werden. Zum Präpariren grosser Bogen wendet man besser ein anderes Verfahren an. Man braucht hierzu eine genügende Anzahl dünner Latten aus Tannenholz, von $^3/_4$ Zoll Breite, und so lang, dass sie auf den beiden entgegengesetzten Rändern der Schale ruhen können, in der sich das Chrombad befindet. Diese Latten werden gut mit Schellackfirniss getränkt, und nachdem sie ganz trocken und hart geworden, mit Cacaobutter leicht eingerieben und mit einem alten leinenen Lappen tüchtig abgewischt. Nachdem man die Latten lange Zeit gebraucht hat, wäscht man mit warmem Wasser die anhängenden Gelatine- und Papierreste ab und reibt sie mit einem fettigen Lappen. In dem Präparirzimmer sind horizontale Stäbe in solcher Höhe anzubringen, dass man darunter hergehen kann. In diese Stäbe werden, in Entfernungen von 4 bis 5 Zoll, Kerbschnitte gemacht, in welche sich die oben beschriebenen Latten bequem einlegen lassen. Die Stäbe müssen so weit von einander entfernt sein, dass die Latten nicht herunter fallen können. Die Schale für das Chrombad wird für grosse Bogen am besten aus starkem Zink gemacht; an einem Ende der Schale wird ein Glasstab oder Glasrohr befestigt, worüber man den Bogen fortzieht. Das Empfindlichmachen geschieht nun in folgender Weise: Ein Blatt Pigmentpapier von der Grösse, dass es bequem in der Schale schwimmen kann, ohne an deren Wände anzustosssen, wird in die Lösung, die wenigstens einen Zoll hoch in der Schale stehen muss, eingetaucht, und einige Mal umgewendet, um anhängende Luftblasen zu entfernen; zum Schluss muss die Gelatineseite nach unten bleiben. Zwei der Latten werden alsdann über das Ende der Schale gelegt. Sobald das Papier im Bade weich wird, fasst man es mit Daumen und Zeigefinger beider Hände, legt ein Ende desselben auf eine der Latten, legt die andere Latte darauf und klemmt mit ein paar Holzklammern das Papier zwischen beiden Latten fest. Der Glasstab wird angefeuchtet und das Papier wird mit der Gelatineseite darüber weggezogen. Auf diese Weise wird das Papier von einem grossen Theile der Flüssigkeit befreit, und zugleich werden etwa noch vorhandene kleine Luftblasen fortgenommen. Die Latten werden nun in die Kerbschnitte der horizontalen Stäbe gelegt, und zwar auf die hohe Kante, weil sonst das Papier durch seine Schwere sie biegen und beim Trocknen krumm werden könnte, was beim Drucken nicht angenehm wäre. Eine dritte Latte wird nun hinter den nassen Bogen so nahe wie möglich an den anderen Latten angelegt und sanft an dem Papiere vorbei heruntergezogen, um auch die Rückseite des Bogens abzutrocknen, und unten mit ein Paar Holzklammern daran befestigt. Auf diese Weise kann man einen Bogen von 5 Fuss Länge in weniger Zeit empfindlich machen und zum Trocknen aufhängen, als nöthig gewesen es zu beschreiben. Das Chrombad lässt man zugedeckt, damit kein Staub hineinfällt; vor dem Gebrauche zieht man einen Streifen Fliesspapier darüber. (Photograph. Archiv 14. 219.)

Die Eisenerzlagerstätten im fränkischen Schiefergebirge und Jura. Diese über 100 □ M. umfassenden Eisenerzlagerstätten im nordöstlichen Bayern beziehen sich einestheils auf die zahlreichen Eisenerzgänge im Schiefergebiete des Frankenwaldes, des bayerischen Voigtlandes und Fichtelgebirges, anderentheils auf die weit verbreiteten Eisenerzflötze im Mergel u. Kalkstein-

gebiete des fränkischen Jura. Die Eisenerzgänge des Frankenwaldes und bayerischen Voigtlandes setzen im Bereiche des fränkisch-voigtländer Grünsteinzuges auf, zuweilen mitten im Grünsteine selbst, bisweilen auch im Schiefer allein, hauptsächlich sind sie aber an die Grenzen der Grünsteinbildungen gebunden u. darf man sie mit der allgemeinen Benennung Contactlagerstätten bezeichnen. Nahe unter Tage besteht ihre Erzführung aus dichtem Brauneisensteine, in grösserer Tiefe öfter aus Roth- und Spatheisenstein. Ihr Hangendes ist in der Regel Thonschiefer, ihr Liegendes Kalkstein oder Grünstein. Die Mächtigkeit wechselt zwischen 4—10 Mtr. Die Eisenerzgänge des Fichtelgebirges setzen im Thon- und Glimmerschiefergebirge auf und zeigen namentlich in der Nähe der Basalt-Durchbrüche eine mächtige Entwickelung. Was das Eisenerzvorkommen im fränkischen Jura betrifft, so besteht dasselbe aus einem verhältnissmässig wenig mächtigen Lager von oolithischem Thoneisensteine, welches am westlichen und nördlichen Gebirgsrande zwischen einer Sandsteinschicht (als Liegendes) und einer Mergelschicht eingebettet sich weithin erstreckt. Die am östlichen Gebirgsrande vorherrschende Mergelschicht führt Lager von Gelb- und Brauneisenstein von sehr wechselnder Mächtigkeit (2—10 Mtr.) und abgeschlossener Lagerung. (Berggeist 1873; B.- und Hüttenm.-Ztg. 33. 38.)

Einwirkung von Alkalien auf Baumwolle u. Flachs, von P. Jeanmaire. Baumwolle oder Flachs, welche mit Chromsäure, einer Mischung von chromsaurem Kali und einer Säure oder übermangansaurem Kali imprägnirt und nach eingetretener Reduction der Chromsäure oder Uebermangansäure gewaschen worden sind und welche in diesem Zustande keine sichtbare Veränderung zeigen, verlieren nach dem Vf. sehr an Festigkeit, wenn man sie mit irgend einer alkalischen Flüssigkeit behandelt. Man kann den Versuch z. B. machen mit einer Lösung von zweifachchromsaurem Kali, die pro Liter 10 Grm. dieses Salzes enthält und mit Schwefelsäure angesäuert ist. Man taucht in dieselbe ein Baumwollgewebe und lässt dasselbe einige Zeit darin oder man kann es auch sogleich wieder herausnehmen und der Luft aussetzen, bis es nicht mehr gelb ist, sondern die grünliche Farbe des Chromoxydsalzes (welches beim Waschen herausgeht) zeigt. Nachdem man es dann gewaschen hat, bringt man es in Wasser, welches mit einem kohlensauren oder kaustischen Alkali oder auch nur mit Seife alkalisch gemacht und auf 50 bis 60° C. erwärmt ist. Man bemerkt dann bald die nachtheilige Veränderung der Faser, welche um so schneller auftritt, je concentrirter die Lauge ist, in sehr schwachen Lösungen (z. B. einer Ammoniaklösung von 1 : 1000) aber erst mit der Zeit bemerkbar wird. Es ist für die Reaction nicht nöthig, dass die oxydirend wirkende Flüssigkeit sauer ist. So bewirkt eine schwache, mit ein wenig Alkali versetzte Lösung von übermangans. Alkali, wenn man das Gewebe in dieselbe taucht, darauf einige Augenblicke an der Luft liegen lässt (oder statt dessen in ein Säurebad bringt) und dann wäscht, eine Schwächung desselben, welche zunimmt, wenn man das Gewebe nachher mit einer alkalischen Flüssigkeit behandelt. Die Reaction findet auch, obschon viel weniger kräftig, statt, wenn man eine Mischung von Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz) und Alkali als oxydirend wirkendes Agens anwendet.

Die nachtheilige Veränderung des Leinenzeuges, welche man manchmal wahrnimmt, wenn dasselbe mehrere Male mit Seife oder Lauge behandelt ist, so wie gewisse unangenehme Erscheinungen beim Bleichen rühren von einer ähnlichen Reaction her. Wenn man ein Gewebe, auf welchem chromsaurer Baryt oder chromsaures Bleioxyd fixirt ist, ein Bad passiren lässt, das Schwefelsäure oder eine andere Säure, welche die Chromsäure zu verdrängen im Stande ist, enthält, so kann dies auch durch eine solche Reaction nachtheilig wirken.

Jeanmaire vermuthet, dass aus der vegetabilischen Faser, indem sie oxydirt (oder ihr Wasserstoff entzogen wird), ein neuer Körper entsteht, welcher unter dem Einflusse eines Alkali desorganisirt wird. Mittels dieses Verhaltens der Faser kann man übrigens erkennen, ob ein Weiss oder Gelb auf einem Grunde von Küpenblau durch Anwendung einer Reservage oder durch Aufdrucken einer Säure auf das mit chromsaurem Kali imprägnirte Gewebe erzeugt ist. Im letzten Falle wird nämlich das Gewebe, wenn man es in eine alkalische Flüssigkeit taucht, an den weissen Stellen mürbe. Wenn das Aetzen jedoch mit Ferridcyankalium und Alkali geschehen ist, so tritt ein solcher Erfolg nicht ein, weil die Wirkung dieser Stoffe eine verhältnissmässig sehr langsame ist. (D. Ind.-Z. 1874 96.)

Kitt zur Befestigung des Kautschuks auf Metall. Da man sich zur Herstellung von Verbindungen zwischen Dampf- und anderen Röhren und Apparaten gegenwärtig fast ausschliesslich der Kautschukplatten und Kautschukringe bedient, so wird die Unmöglichkeit, eine dichte Verbindung zu Stande zu bringen, öfters sehr unangenehm empfunden. Durch Anwendung eines Kittes, welcher ebensogut am Kautschuk als am Metall oder Holz haftet, lässt sich jedoch der bezeichnete Uebelstand gänzlich beseitigen. Dieser Kitt wird bereitet, indem man pulverisirten Schellack in dem 10-fachen Gewichte starken Ammoniaks einweicht, wodurch man eine durchscheinende Masse erhält, welche in 3—4 Wochen, ohne Anwendung von heissem Wasser, flüssig wird. Diese Flüssigkeit macht den Kautschuk weich; nach Verflüchtigung des Ammoniaks erhärtet er jedoch und wird für Gase und Flüssigkeiten undurchdringlich. (Journ. of the Franklin Inst.; Pol. J. 211. 3.)

Ueber Bronce und deren Verwendung zu Münzen und Kunstgegenständen, von S. Elster; nach einem Vortrage, gehalten in der Polyt. Ges. zu Berlin. Die Broncen der Zinkgruppe zeigen im Allgemeinen nach der Behandlung mit einem schwachen Oxydationsmittel einen grünlichen Farbenton, während die Broncen der Zinngruppe sich bräunlich oxydiren. Mit dem Gehalte an Zinn nimmt die Härte, der Glanz und die Festigkeit der Patina zu; ein möglichst hoher Zinngehalt muss daher angestrebt werden, während das Zink, sowie auch Eisen, Wolfram, Aluminium und Phosphor nur als Mittel, eine möglichst innige Mischung zu erhalten, angesehen werden dürfen. Durch den Zusatz von $^1/_2$ p. c. Phosphor kann bei der Geschützbronce eine innigere Mischung des Kupfers und Zinns erreicht werden, die jedoch für die Oxydation weniger Widerstand bietet und daher für die Statuenbronce nicht empfohlen werden kann. Das Blei macht die Bronce leichtflüssiger und dichter, besitzt jedoch eine grosse Neigung, sich in Verbindung mit Kupfer an der Oberfläche auszuscheiden, daher ein grösserer Gehalt als 3 p. c. bei der Statuenbronce zu vermeiden ist. Eigenthümlich ist der Einfluss des Eisens. Eine nach der Analyse des Dr. Philipp aus 92 Thln. Kupfer und 8 Thln. Eisen bestehende Legirung zeichnete sich durch ungemeine Härte aus und war kaum noch zu bearbeiten. In kleinen Mengen der Bronce zugesetzt, verleiht das Eisen derselben eine eigenthümlich blasse Tonung; es war dieser Einfluss des Eisens nach der Angabe des Plinius schon den alten Künstlern bekannt u. wurde von denselben zur Darstellung der Todesblässe benutzt. Die Broncen, welche wenig Zinn, dagegen bis 10 p. c. Zink enthalten, wie das Monument Friedrich des Grossen, geben eine unansehnliche, stumpfe Oxydation; dagegen zeigen die Broncen mit 5 p. c. Zinn und 5 p. c. Zink (Keller'sche Broncen, Blücherstatue, dänische Kupfermünzen) schon eine entschieden festere Patinabildung.

Als Normalbronce bezeichnet der Vortragende eine Legirung aus $86^3/_8$ Thln. Kupfer, $6^3/_8$ Thln. Zinn, $3^1/_8$ Thln. Blei und $3^1/_8$ Thln. Zink, welche Homogenität mit Zähigkeit und Festigkeit bei sehr geringer Oxydirbarkeit vereinigt. Aus dieser Bronce war ein Normal-Meterstab für die Wiener Ausstellung gefertigt, und dieselbe entspricht den Broncen der pompejanischen Geräthe.

An verschiedenen Proben wies der Vortragende alsdann nach, wie diese Bronce veredelt wird, wenn der Bleigehalt durch Wolfram, Nickel und Aluminium ersetzt wird, und zeigte zugleich den Einfluss eines steigenden Zinngehaltes für Medaillen, welche dadurch härter werden. Jene Metalle machen die Legirung homogener, den Bruch feinkörniger, und erhöhen den Widerstand gegen Bruch und Verbiegung.

Zu dieser Gruppe mit 5 p. c. Zinngehalt gehören ferner die japanesischen Broncen, namentlich die Metallspiegel, welche dadurch interessant sind, dass sie im reflectirten Lichte die graphischen Erhöhungen der Rückseite wiedergeben. Dieselben weichen jedoch durch ihren grossen Bleigehalt ab, der in einem solchen Spiegel von Dr. Philipp zu 12 p. c. gefunden wurde.

Ferner gehören hierher die Gruppe der Broncemünzen, unter denen sich die dänischen Münzen durch einen helleren Farbenton auszeichnen, der auch für die deutschen Münzen, jedoch bei geringerer Oxydirbarkeit, wünschenswerth ist. Eine gleich gefärbte, in der Erscheinung gleich weit vom Golde wie vom Silber abstehende, prägbare, jedoch wetterbeständigere Bronce entsteht, wenn das Zink ganz oder theilweise durch Nickel und Wolfram ersetzt wird. Die gegenwärtigen Nickelmünzen nach belgischem System entsprechen diesen Anforderungen nicht. Besser sind die amerikanischen Münzen, in denen der Nickelgehalt auf die Hälfte ermässigt ist, und der hellrothe Farbenton der Bronce gewahrt bleibt. Das Münzgesetz lässt absichlich freien Spielraum für die Mischungsverhältnisse der Broncemünzen. Auch für die Goldmünzen ist das Zuschlagsmetall, welches dem Golde Zähigkeit und geringe Abnutzung zu geben vermag, noch nicht gesetzlich festgestellt, während im Handel, z. B. für goldene Uhren, diese Frage längst zu Gunsten der Aluminiumbronce entschieden ist.

Den Schluss des Vortrages bildete die Besprechung der Mittel, welche man anwendet, um die Broncen künstlich zu färben. Solche Mittel sind das mechanische Auftragen fein zertheilten Goldes, sowie Vergoldung, Versilberung und Vernickelung und Bildung von Schwefelkupfer durch Anwendung von Schwefelkalium, Schlippe'schem Salze oder Schwefelarsen-Schwefelnatrium. Japanesische Broncen scheinen ausserdem noch mit Zinnober gefärbt zu sein und werden mit einem unvergleichlich schönen Lacke überzogen. (Ind.-Bl. 1873. Nr. 51.)

Putzpulver für echte Goldwaaren. Folgende von belgischen Goldarbeitern besonders empfohlene Mischung, die vortreffliche Resultate gäbe, besteht aus: $^1/_2$ Pfd. Kreide, $7^1/_2$ Lth. Thon, 8 Lth. Bleiweiss, $1^1/_2$ Lth. kohlens. Magnesia und $1^1/_2$ Lth. Polirroth (Eisenoxyd). Sämmtliche Stoffe werden auf's Feinste pulverisirt und innig gemengt, und ein Lederlappen mit diesem Pulver bestrichen dient zum Putzen. (Gemeinnütz. Wochenschr. 1874. 15.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 14. **Chemisches** **8. April 1874.**

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze, von JUL. THOMSEN.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Wilh. Weber, Ueber das *Aequivalent lebendiger Kräfte.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 199.)

H. Wild, F. E. NEUMANN's Methode zur *Vermeidung des von Biegungen herrührenden Fehlers* bei auf der Staboberfläche getheilten Strichmaassen. (Poggend. Ann. Jubelbd. 61.)

G. Th. Fechner, Ueber die Bestimmung des *wahrscheinlichen Fehlers eines Beobachtungsmittels durch die Summe der einfachen Abweichungen.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 66.)

Osc. E. Meyer, *Hydraulische Untersuchungen.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 1.)

F. Melde, Beschreibung eines *Wellenapparates* insbesondere zur Versinnlichung des Zustandekommens Chladnischer Klangfiguren. (Pogg. Ann. Jubelbd. 101.)

W. Beetz, Ueber die *Leitungsfähigkeit des Glases für Elektricität u. Wärme.* (Pogg. Ann Jubelbd. 23.)

P. Blaserna, Ueber den *veränderlichen Zustand der Volta'schen Ströme.* (C. r. **78.** 346.)

C. Friedel, Ueber die *Relationen zwischen den thermoelektrischen Eigenschaften u. der Form der Krystalle.* (C. r. **78.** 508.)

J. Jamin, Ueber die *Vertheilung des Magnetismus* in dem weichen Eisen. (C. r. **78.** 95.)

v. Feilitzsch, Die Orte *gleicher normaler Intensität im Magnetfelde eines galvanischen Kreisstromes.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 107.)

A. Wüllner, Studien über die *Entladungen des Inductionsstromes* in mit verdünnten Gasen gefüllten Räumen. (Pogg. Ann. Jubelbd. 32.)

J. Chautard, Ueber das *Chlorophyllspectrum.* (C. r. **78.** 414.)

Lommel, Ueber den *Lichtschein u. den Schatten des Kopfes.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 10.)

J. G. Galle, Ueber eine am 1. Febr. 1873 zu Breslau über einer Feuersbrunst beobachtete *Lichtsäule.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 21.)

L. Boltzmann, Ueber den Zusammenhang zwischen der *Drehung der Polarisationsebene* und der *Wellenlänge der verschiedenen Farben.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 128.)

H. Vogel, Ueber die *fortsetzenden Strahlen* BECQUEREL's. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1498.)

Ed. Ketteler, Das *spec. Gew. der sogen. anomalen Dispersion.* (Poggend. Ann. Jubelbd. 166.)

Ed. Hagenbach, Fernere Versuche über *Fluorescenz* (vergl. C.-Bl. 1870. 753; 1872. 417): Blattgrün, Anthracen, Diphenylamin, Flüssigkeiten als Nebenproducte bei der Anilinfarbenfabrication, Kaliumplatincyanür, Natriumplatincyanür, Kaliumnatriumplatincyanür, Ammoniumplatincyanür, Natriumammoniumplatincyanür, Bariumplatincyanür, Strontiumplatincyanür, Strontiumkaliumplatincyanür, Calciumplatincyanür, Kaliumcalciumplatincyanür, Magnesiumplatincyanür. (Pogg. Ann. Jubelbd. 303.)

G. Wiedemann beschreibt in seiner Abhandlung über die Dissociation der wasserhaltigen Salze eine Methode, welche sich bequem und vortheilhaft zum *Auskochen von Barometerröhren* eignet. (Pogg. Ann. Jubelbd. 475.)

J. Chautard, Ueber ein *akustisches Pyrometer.* (C. r. **78.** 128.)

W. Barentin, Zur *Poggendorff'schen Fallmaschine.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 213.)

Laurent, Ueber ein neues *Saccharometer* und ein Mittel, um die Natronflamme absolut monochromatisch zu machen. Jedes Saccharometer besteht aus einem Polarisator, dem eine Flamme gegenüber steht, und einem Analysator, der mit einem kleinen Fernrohre versehen ist. Zwischen Beiden befindet sich die zu untersuchende Lösung. Der Apparat des Vfs. besteht aus einem gewöhnlichen doppelt brechenden Prisma als Polarisator und einem Nicol als Analysator; der letztere ist zugleich mit einem kleinen Galiläischen Fernrohre auf einer Alidade befestigt, mit der er sich dreht. Die Neuerung besteht in einem dünnen Gypsplättchen, welches die Hälfte eines zwischen dem Polarisator und dem Analysator aufgestellten Diaphragmas bedeckt. Dieses giebt, zwischen den beiden senkrecht gestellten Nicols Gelb der zweiten Ordnung, entsprechend der Linie *D* der Natronflamme, sei es mit weissem, sei es mit gelbem Lichte. Wenn die Nicols parallel stehen, so erhält man mit weissem Lichte die Complementärfarbe Blauviolett u. mit gelbem Lichte Schwarz. Von dieser Thatsache ist Vf. bei der Construction seines Instrumentes ausgegangen. Das Gypsplättchen ist fest, aber der Polarisator kann gedreht werden; wenn er, sowie die Alidade, auf 0 steht, so hat man für beide Hälften des Diaphragmas vollständige Dunkelheit. Steht der Polarisator dagegen z. B. auf 2°, so findet nicht mehr völlige Dunkelheit Statt, aber die Hälften sind noch von derselben Nuance; dreht man hierauf die Alidade um 2° nach links, so wird eine der Hälften schwarz, die andere hell; dreht man die Alidade auf 2° nach rechts, so findet das Gegentheil Statt. Wenn man den Polarisator selbst um 45° dreht, so hat man dieselben Erscheinungen.

Um ein für die Polarisationscurve sich eignendes vollkommen monochromatisches Licht zu erhalten, schaltet Vf. zwischen der Flamme und dem Polarisator ein dünnes Plättchen von Kaliumdichromat ein, welches die Eigenschaft hat, alle violetten, blauen u. einen Theil der grünen Strahlen zu absorbiren, die noch in der Natronflamme enthalten sind. (C. r. **78.** 349.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Ledieu, Mechanische Erklärung des Gesetzes von Dulong und Woestyn über die *Atomenwärme.* (C. r. **78.** 30.)

A. Pissis, Bemerkungen über die *Beziehungen zwischen den spec. Wärmen und den Atomgewichten* für einfache und zusammengesetzte Körper. (C. r. **78.** 39.)

Becquerel, Ueber die *Mitwirkung des Wassers bei der Bildung chemischer Verbindungen; Elektroden* aus Wasser und anderen Flüssigkeiten und deren Eigenschaften. (C. r. **78.** 89.)

J. A. Groshans, Ueber die *Natur der Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **6.** 1354.)

N. Flawitzky, Ueber die Beziehungen zwischen der *spec. Wärme der Gase* bei constantem Volumen und Drucke zum Moleculargewichte, der Anzahl der Atome im Molekül und der äusseren Arbeit, die beim Erhitzen einer Gewichtseinheit der Gase um 1° geleistet wird. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1207.)

Berthelot, Ueber die *Wärmetönungen bei den Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff.* (C. r. **78.** 99.)

Berthelot, Verschiedene *Reactionen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes.* (C. r. **78.** 205.)

G. Wiedemann, Ueber die *Dissociation der wasserhaltigen Salze.* Schon Mitscherlich hat im Jahre 1844 einen hierher gehörigen Versuch beschrieben, indem er sagt: „Bringt man Krystalle von schwefels. Natron mit Krystallwasser in den luftleeren Raum des Barometers, so sinkt bei 9° die Quecksilbersäule um $2^1/_2$ Linien, indem das chemisch gebundene Wasser sich aus der Verbindung ausscheidet und luftförmigen Zustand annimmt. Wasser dagegen bringt ein Sinken von 4 Linien hervor." Diese Beobachtung ist bis in die neueste Zeit fast völlig unbeachtet geblieben. Vf. hat, an dieselbe anknüpfend, eine Reihe von Messungen über die Spannkraft des Krystallwassers bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Er beschreibt genau alle Vorsichtsmaassregeln, welche er ergriffen, um sowohl das Quecksilber der Röhre gehörig luftfrei zu machen, als auch die Krystalle selbst von anhaftender Luft und von hygroskopischem Wasser zu befreien. Dann theilt er fünf Versuchsreihen mit, die sich auf folgende Salze beziehen: Schwefels. Magnesia, schwefels. Zinkoxyd, schwefels. Cobaltoxydul, schwefels. Nickeloxydul, schwefels. Eisenoxydul. Die einzelnen Beobachtungsresultate dieser Versuchsreihen stimmen bei demselben Salze, selbst wenn sie bei den niederen Temperaturen ein wenig von einander abweichen, doch bei den Temperaturen über 30 bis 35° sehr gut miteinander überein. Der Grund liegt in der Unmöglichkeit, von den Krystallen alle Feuchtigkeit vollständig zu entfernen. So lange bei niederen Temperaturen das hygroskopische Wasser genügt, um den über den Krystallen befindlichen leeren Raum mit Dampf vongrösserer Spannkraft zu erfüllen, als ihn das Krystallwasser liefern würde, fällt die beobachtete Tension zu gross aus. Es ergiebt sich ferner aus den Versuchen, dass die Spann-

kräfte des Krystallwassers von der Gesammtmenge des verwendeten Salzes und des den Dämpfen gebotenen Raumes unabhängig sind, wenn überhaupt die Wassermenge, welche von der Oberfläche des Salzes entweichen kann, genügt, um jenen Raum unter den obwaltenden Umständen mit Dampf zu sättigen. Ist dagegen die Oberfläche des Salzes so klein, dass sie die erforderliche Dampfmenge nicht mehr zu liefern vermag und die Spannkraft zu gering bleibt, so tritt bei höheren Temperaturen, wo die Krystalle bröckelig werden, also auch aus dem Innern Wasser entweichen kann, die normale Spannkraft wieder hervor. Die Menge des dissociirten Salzes hängt also, ausser von der Temperatur, auch von dem Raume ab, welcher den gebildeten Dämpfen geboten wird.

Vf. hat für die genannten Salze seiner Abhandlung Dissociationscurven beigegeben, aus denen man den Gang der Erscheinung sehr leicht übersieht. Schon bei niederen Temperaturen beginnt ein mit Krystallwasser verbundenes Salz eine geringe Spannkraft seines Wasserdampfes zu zeigen und also auch Wasser zu verlieren. Die Spannkraft und auch der Verlust an Wasser wird mit steigender Temperatur bedeutender. Indess ist bei vielen Salzen die Spannkraft des aus denselben entweichenden Dampfes bei den gewöhnlichen Temperaturen viel kleiner, als die Spannkraft des gesättigten Dampfes des reinen Wassers, so dass die Tension der in der Luft befindlichen Feuchtigkeit häufig schon der ersteren gleichkommt und das Entweichen des Krystallwassers verhindert wird. Nur bei den Salzen, bei welchen dies nicht der Fall ist, findet schon bei gewöhnlicher Temperatur ein schnelles Verwittern statt.

Die Spannkräfte der Dämpfe der untersuchten Salze sind verschieden gross, und zwar ist über 70° die Spannkraft des Dampfes des schwefels. Eisenoxyduls am grössten, darauf folgen der Reihe nach die Dampfspannungen des schwefels. Cobaltoxyduls, des schwefels. Nickeloxyduls, der schwefels. Magnesia und des schwefels. Zinkoxyds. Bei niederen Temperaturen ändert sich diese Reihenfolge; bei etwa 30° ist sie für die drei erstgenannten Salze die umgekehrte. Ueber dem Schmelzpunkte steigen die Spannkräfte schneller an, als unter demselben, wie sich auch durch eine Vergleichung der Spannkraftscurve des Zinkvitriols unter und über 70° mit der der übrigen Salze ergiebt. Indess ist beim Schmelzpunkt selbst kein plötzlicher Sprung in den Spannkräften zu beobachten.

Schliesslich geht Vf. noch auf die Frage ein, in welcher Beziehung die Bestimmung der Spannkräfte des Krystallwassers zur Messung der chemischen Verwandtschaft zwischen dem betreffenden Salze und seinem Krystallwasser steht, und stellt eine Formel auf, nach welcher sich die bei der Verbindung des wasserfreien Salzes mit dem Hydratwasser frei werdende Wärme berechnen lässt. (Pogg. Ann. Jubelbd. 474.)

Onimus, Ueber den *Einfluss der Eiweisskörper auf die elektrocapillaren Erscheinungen.* Wenn man zwei verschiedene Flüssigkeiten durch eine organische Membran oder durch capillare Räume trennt, so entsteht, wie Becquerel gezeigt hat, ein elektrischer Strom, der chemische und mechanische Wirkungen hervorbringt. Man erhält auf diese Weise Reductionen von Metall und Wechselzersetzungen, welche unter gewöhnlichen Bedingungen nicht statthaben. Vf. hat beobachtet, dass in vielen Fällen die Einschaltung einer Eiweissschicht (Hühnereiweiss oder Bluteiweiss) zwischen zwei Flüssigkeiten ähnliche elektrochemische Erscheinungen hervorbringen kann. Er verfuhr hierbei folgendermaassen: In ein U-Rohr brachte er soviel Eiweiss, dass der Boden vollständig bedeckt war, dann füllte er die beiden Schenkel langsam mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten, so dass eine Mischung mit dem Eiweiss nicht stattfand. Nach einiger Zeit begegneten sich dann die Lösungen in der Eiweissschicht und reagirten in der ihnen eigenthümlichen Weise auf einander. Schwefels. Kupferoxyd und oxals. Kali gaben innerhalb der Eiweissschicht schön blaue Krystalle von oxals. Kupferoxyd-Kali. Schwefels. Natron einerseits und salpeters. Kalk andererseits gaben Krystalle von schwefels. Natronkalk. Diese bildeten eine mehr oder weniger körnige Masse und erschienen nicht in der Form von Stalaktiten, wie in dem Falle, wenn man die beiden Lösungen durch eine Membran trennt. Vf. glaubt, dass eine derartige Wirkung des Eiweisses bei den Vorgängen des organischen Lebens vielfach von Einfluss ist. Trennt man z. B. eine Lösung von phosphors. Natron einerseits und salpeters. Kalk oder Chlorcalcium andererseits durch Eiweiss, so erhält man an derjenigen Seite des Eiweisses, wo sich das Phosphat befindet, phosphors. Kalk. In ähnlicher Weise mag sich die Bildung der Knochensubstanz erklären. Beachtenswerth ist ferner, dass, während weder das Chlorcalcium noch das phosphors. Natron das Eiweiss coaguliren, doch in derjenigen Schicht, in welcher die Wechselzersetzung stattfindet, Coagulation des Eiweisses eintritt. Man kann vielleicht sagen, dass im Allgemeinen das Eiweiss immer coagulirt, wenn sich darin elektrocapillare Ströme entwickeln, selbst also in den Fällen, in welchen die Versuchsflüssigkeiten für sich keine Coagulation hervorbringen. Letztere rührt wahrscheinlich von den Strömen selbst her, denn sie tritt immer nur an einer Seite auf, nämlich da, wo man den positiven Pol anzunehmen hat. Zu gleicher Zeit und namentlich dann, wenn durch die Coagulation die freie Communication der Flüssigkeiten verhindert ist, beobachtet man eine Niveauveränderung im Sinne des Stromes. Bei dieser Gelegenheit erinnert Vf. noch an eine andere Wirkung der Eiweisskörper, welche in Beziehung gebracht werden kann zu den Vorgängen

in den Organismen. Cl. Bernard hat gezeigt, dass alle Eisensalze im Organismus eine Reduction zu Eisenoxydulsalzen erleiden. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man Eisenchlorid in Berührung mit Eiweiss bringt. Füllt man z. B. den einen Schenkel der U-Röhre mit Eisenchloridlösung und den anderen mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalze, so beobachtet man nach einigen Tagen an der Berührungsschicht eine blaue Zone, welche allmälig zunimmt und auf eine Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür hinweist. (C. r. **78**. 643.)

3. Anorganische Chemie.

O. Petersson, Beiträge zur Kenntniss der *selensauren Alaunarten,* und über die *quantitative Bestimmung der Selensäure.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1466.)

V. Merz u. **W. Weith,** *Bromwasserstoff* bildet sich aus den Elementen, wenn man über Brom gegangenen Wasserstoff entzündet. Es entstehen dabei dicke Nebel, die sich durch Lackmuspapier leicht als Bromwasserstoff constatiren lassen. (Ber. Chem Ges. **6**. 1519.)

C. N. Pahl, Ueber *pyrophosphorsaure Salze.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1465.)

A. W. Cronander, Ueber das *Phosphorsuperchlorid* in Bezug auf die Verbindungsfähigkeit desselben mit anderen Chloriden und zwar besonders mit denjenigen des Arsens, Wolframs, Molybdäns, Urans, Chroms und Eisens. (Ber. chem. Ges. **6**. 1466.)

V. Merz u. **W. Weith,** Ueber das *Verhalten des Phosphors, Arsens, Antimons u. Wismuths zu Chlor u. Brom.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1519.)

F. Monier, Ueber die *Härte und Dichte der reinen Zuckerkohle.* (C. r. **78**. 420.)

V. Merz u. **W. Weith,** Die *grüne Flammenfärbung durch Borsäure* lässt sich leicht als Vorlesungsversuch demonstriren, wenn man in einen etwa halblitrigen Kolben nicht zu wenig Borsäure mit Alkohol und viel conc. Schwefelsäure zusammenbringt, dann eine nicht zu lange Steigröhre aufsetzt, zum Sieden erhitzt und die aus dem Rohre entweichenden Dämpfe entzündet. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1519.)

D. Gernez, Ueber einige Eigenthümlichkeiten bei der *Efflorescenz der beiden Hydrate des schwefels. Natrons.* (C. r. **78**. 283.)

L. C. de Coppet theilt seine Beobachtungen über *denselben Gegenstand* mit. (C. r. **78**. 498.)

V. Merz u. **W. Weith,** Ueber das *Verhalten von Natrium und Kalium zu Brom und Chlor* sowie zu einigen organischen Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1518.)

Eug. Peligot, Ueber die *Krystallisation des Glases.* (C. r. **78**. 386.)

P. T. Cleve u. **O. M. Höglund,** Ueber *Yttrium- und Erbiumverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1467.)

L. R. Paijkull, Ueber verschiedene *Verbindungen des Zirkons.* (Ber. chem. Ges. **6**. 1467.)

A. Bobierre, Ueber die *Einwirkung des Wassers auf Blei.* Vf. hat seine früheren Versuche (C.-Bl. 1874. 134) fortgesetzt u. von Neuem die durch ältere Beobachtungen schon wiederholt festgestellte Thatsache bestätigt, dass reines Wasser das Blei nur dann angreift, wenn das Metall nicht vollständig mit ihm in Berührung ist und zu gleicher Zeit die Luft Zutritt hat. Ist das Metall in reinem Wasser ganz untergetaucht, so lässt sich eine Einwirkung kaum nachweisen. Schützend wirkt ein Gypsgehalt des Wassers, überhaupt ein Gehalt an aufgelösten Kalksalzen. (C. r. **78**. 317.)

Besnou, *Einwirkung verschiedener Wässer auf das Blei,* sowie *auf die zinnernen Kühlröhren* verschiedener Destillirapparate. Vf. hat durch seine Untersuchungen Folgendes festgestellt: 1. Regenwasser und destillirtes Wasser greift frisch geschnittenes oder blank geschabtes Blei rasch an; es entsteht ein weisser, halb krystallinischer, perlmutterglänzender, alkalisch reagirender Niederschlag; das von ihm abfiltrirte Wasser ist ebenfalls alkalisch, obgleich bedeutend schwächer. Mit Schwefelwasserstoff ist in demselben kein Blei nachzuweisen; Filtration an sich genügt also, den Bleiniederschlag vollständig zurückzuhalten. 2. Destillirtes Wasser greift, indem es sich in den zinnernen bleilegirten Röhren condensirt, das Metall an. Meerwasser, welches ziemlich stark ammoniakalisch ist, giebt ein Destillat, welches am ersten Tage die Röhren stärker angreift als an den folgenden bei fortgesetztem Betriebe. Bei den Versuchen des Vfs. betrug der Bleigehalt des Destillates am ersten Tage 31 Mgrm. per Liter, am dritten Tage 26 Mgrm. 3. Bei der gewöhnlichen Destillation weicher Wässer in den Destillirblasen der Pharmaceuten findet dieselbe Reaction statt, doch ist der Bleigehalt weit geringer. Deshalb enthalten auch die käuflichen aromatischen Wässer oft Spuren von Blei. 4. Die Einwirkung des Wasserdampfes auf die Kühlröhren der Destillirapparate ist schon seit mehr als 30 Jahren bekannt, weshalb man bei gerichtlich medicinischen Untersuchungen das destillirte Wasser in Glasgefässen zu bereiten pflegt. 5. Die weichen Wässer sind nicht ganz ohne Einfluss auf das Blei. Nach längerer Berührung lösen sie immer eine, allerdings nur sehr geringe Menge des Metalles. 6. Alle Salze der natürlichen Wässer scheinen die Oxydation des Bleies zu hemmen; jedes für sich scheint schützend zu wirken, so dass es schwer zu entscheiden ist, welches Salz das

wirksamste ist, doch ist Vf. geneigt, den alkalischen Carbonaten und dem schwefels. Kalke den Vorzug vor den entsprechenden Chlorüren zu geben. 7. Schwefelsäure wirkt ebenso wie die vorher genannten Salze, d. h. sie hemmt die Oxydation. 8. Kaustische Alkalien besitzen diese Eigenschaft nicht. Kali und Ammoniak, selbst in sehr geringer Menge, geben eine geringe Trübung von Bleioxydhydrat, dann aber, sobald sie sich in Carbonate verwandelt haben, steht die Reaction still und die Trübung vermehrt sich nicht mehr. Gesättigtes Kalkwasser dagegen wirkt energisch und obwohl das Wasser klar bleibt, so giebt es doch mit Schwefelwasserstoff einen reichlichen Niederschlag von Schwefelblei. Es würde daher fehlerhaft sein, Bleiröhren durch Cäment zu verbinden. 9. Meerwasser löst, wenn es Bleiröhren durchfliesst, kein Metall auf. 10. Ebenso wenig greift gewöhnliches Wasser in bleiernen Wasserleitungsröhren, welche es rasch durchfliesst, das Metall an; nur zufällig kann dies geschehen, wenn das Rohr z. B. eine fehlerhaft hergestellte Krümmung hat, in der sich Luft fangen kann, so dass das Metall mit dieser in Berührung kommen kann. 11. Die Veränderung des Bleies durch Wasser unter Mitwirkung von Luft besteht nicht allein in einer Bildung von kohlens. Blei, sondern es entsteht eine ammoniakalische Verbindung. 12. Um die eigenthümliche Reaction der destillirten Wässer oder des Regenwassers zu erklären, erscheint die Annahme eines elektrochemischen Einflusses nöthig, durch welchen unter Mitwirkung der Luft das Ammoniak entsteht; hierfür spricht die alkalische Beschaffenheit des Bleiniederschlages u. der Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet hat. (C. r. **78**. 322.)

Balard theilt Untersuchungen über *denselben Gegenstand* mit. (C. r. **78**. 392.)

Mayençon und **Bergeret** machen ebenfalls Mittheilungen über die *Einwirkung weicher Wässer auf metallisches Blei* und besprechen namentlich die Methode *zur Auffindung des letzteren*; vergl. nächste Nr. unter „Anal. Chem." (C. r. **78**. 484.)

P. T. Cleve, Ueber die *ammoniakalischen Platinbasen*; übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Resultate dieser bereits früher besprochenen Untersuchungen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1468.)

A. Atterberg, Beiträge *zur Kenntniss des Molybdäns*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1464.)

4. Organische Chemie.

E. Wagner und **Al. Saytzeff**, Eine *neue Synthese der Alkohole*. Durch Einwirkung einer Mischung von Jodäthyl und Zink auf den Aethyläther der Ameisensäure erhielten die Vff. Amylalkohol. Nach der Entstehung dieses Alkoholes zu urtheilen, stellt er wahrscheinlich Diäthylcarbinol vor. Die Vff. studiren gegenwärtig die Natur dieses Alkoholes, sowie auch die Einwirkung anderer Jodüre der Alkoholradicale bei Gegenwart von Zink auf Ameisensäureäther, und endlich die Einwirkung der organischen Zinkverbindungen auf die Aether der Fettsäuren im Allgemeinen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1542.)

V. Merz und **W. Weith**, Ueber das Verhalten des *Natriumäthylates* beim Erhitzen. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1517.)

V. Meyer, Ueber die *Nitroverbindungen d. Fettreihe*. (7. Abhandl.) (Ber. Ch. Ges. **6**. 1492.)

V. Merz und **W. Weith**, Das *Zerfallen der essigs. Cyaninlösung* wird schon durch Flächenanziehung bewirkt, was sich in sehr eleganter Weise dadurch darthun lässt, dass man in die Lösung Seide einführt, wodurch sofort die farblose Verbindung sich zersetzt u. die Seide prächtig blau färbt. — Eine schwach saure Cyaninlösung zerfällt auch schon beim Erhitzen und wird prachtvoll blau, während sie beim Abkühlen wieder farblos wird. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1520.)

O. Wallach und **A. Boehringer**, Ueber die *Einwirkung von Cyankalium auf Crotonchloral*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1539.)

A. Pinner giebt in Bezug auf diese Mittheilung eine vorläufige Notiz über die Zersetzung des Dichlorallylens zu Akrylsäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 66.)

M. Müller, Ueber *Oxypropansulphonsäure* und die Verbindung des *Akroleïns mit den sauren schwefligsauren Alkalien*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1441.)

E. Linnemann, Beiträge zur Feststellung der *Lagerungsformel der Allylverbindungen* und der *Akrylsäure*. 1. Abhandl.: Verhalten der Akrylsäure gegen saure Lösung nascirenden Wasserstoff u. gegen Oxydationsmittel. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1520.)

Vesque, Ueber die *künstliche Darstellung von Calciumoxalatkrystallen*, wie solche in den Pflanzen vorkommen. Der oxalsaure Kalk krystallisirt je nach der Menge Wasser, welche er in zwei verschiedenen Systemen enthält: Im tetragonalen System mit 6 Aeq. Wasser und im monoklinischen System mit 2 Aeq. Wasser. Die ersteren kommen in den Pflanzen selten vor. Sie entstehen durch langsame Krystallisation. Die monoklinischen Krystalle dagegen finden sich in den Pflanzen in ausserordentlicher Mannigfaltigkeit; eigenthümlicher Weise aber sind die Formen für ein und dieselbe Species und die entsprechenden Theile der Pflanzen constant. Von der Annahme ausgehend, dass die chemische und physikalische Natur des Mittels, in welchem die Krystallisation von Statten geht, einen Einfluss auf die Krystallform des Salzes ausüben kann, hat Vf. eine Reihe von Versuchen ausgeführt, wobei er in verschiedener Weise operirte: 1. In das Gefäss, welches das Lösungsmittel enthielt, wurden

oxals. Kalk und Chlorcalcium oder Oxalsäure und schwefelsaurer Kalk mittels zweier Streifen von Fliesspapier eingeführt; 2. Das Lösungsmittel wurde mit einem der beiden Reagentien gemischt und das andere durch einen Streifen Filtrirpapier hineingebracht; 3. Die beiden Reagentien waren in zwei kleinen Dialysatoren enthalten, welche mit ihrem unteren Theile in das Lösungsmittel tauchten. Die Resultate, welche hier erhalten wurden, waren sehr constant, so dass Vf. nach Gefallen die eine oder andere Krystallform hervorzubringen vermochte. Einige dieser Formen sind identisch mit denen, welche man in den Pflanzen beobachtet hat; andere wiederum nicht, so namentlich die Dendriten, welche immer entstehen, wenn eins der Reagentien im Ueberschusse vorhanden ist. (C. r. **78**. 149.)

E. Nonier, Ueber die Darstellung von *Calciumoxalat-* u. *Ammoniummagnesiumphosphatkrystallen.* Vf. erwähnt in Bezug auf die vorhergehende Mittheilung, dass er bereits vor einigen Jahren, wenn auch auf verschiedenem Wege, zu ähnlichen Resultaten gelangt ist. Er schichtete nämlich die beiden Flüssigkeiten, aus welchen die Salze durch Wechselwirkung entstehen sollten, einfach übereinander. (C. r **78**. 300.)

E. Grimaux, Ueber das *oxalurs. Aethyl* und das *cyanurs. Oxamethan.* Die Oxalursäure, ein zusammengesetzter Harnstoff, von dem oxals. Harnstoff derivirend, entspricht der Formel $C_3H_4N_2O_4 = \begin{matrix} CO-NH-CO-NH_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$. Sie schliesst die Elemente zur Oxaminsäure $C_2O_3NH_3$ und die der Cyansäure CONH ein, ebenso wie der Harnstoff die Elemente der Harnsäure und des Ammoniaks enthält. Es war deshalb wahrscheinlich, dass die Synthese der Oxalursäure gelingen würde, wenn man ein Cyanat der Oxaminsäure darstelltte, welches sich freiwillig in Oxalursäure umsetzen könnte, ebenso wie das Ammoniumcyanat in Harnstoff. Die Oxaminsäure eignet sich, weil sie sich bei ihrer Schmelztemperatur zersetzt, schlecht zu Reactionen. Vf. ging deshalb von dem Oxamethan aus, indem er es durch Einwirkung von Cyansäure in Oxalursäureäther umzuwandeln versuchte. Als Vf. Cyansäuredämpfe in geschmolzenes Oxamethan leitete, so erhielt er in der That einen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung des Oxalursäureäthers $C_5H_8N_2O_4$; aber als er andere Oxalurderivate daraus darstellen wollte, um sich von der Natur des Körpers genau zu überzeugen, ergab sich, dass derselbe nur ein Isomeres des Oxalursäureäthers war und daher als ein Cyanat des Oxamethans, $C_4O_3NH_7$, CONH, oder vielmehr als ein Polymeres desselben, $C_8O_8N_8H_8$, $3(C_4O_3NH_7)$, angesehen werden muss. Um die Verbindung darzustellen, schmilzt man in einem Oelbade bei 130° 4 Grm. reinen trockenen Oxamethans und leitet dann Cyansäuredämpfe ein, welche man durch Erhitzen von 3 Grm. Cyanursäure erzeugt. In dem Maasse, wie die Cyansäure absorbirt wird, trübt sich das Oxamethan, wird dick und zuletzt fast gänzlich fest. Nach Beendigung der Reaction nimmt man das Product mit 30—40 Grm. siedenden destillirten Wassers auf und filtrirt, worauf sich aus dem Filtrate feine Nadeln der Verbindung ausscheiden. Mitunter ist noch Oxamethan beigemengt; in diesem Falle krystallisirt man es aus siedendem Wasser um.

Das *cyanursaure Oxamethan*, $C_8O_8N_8H_8$, $3(C_4O_3NH_7)$, bildet glänzende zerbrechliche Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in der etwa 30-fachen Menge siedenden Wassers; bei 155—160° wird es weich und zersetzt sich bei stärkerer Hitze unter Ausstossung von Cyansäuredämpfen und einem krystallinischen Sublimate, welches sich an den kälteren Theilen des Gefässes ansetzt. Einige Minuten mit Kalkmilch gekocht zersetzt es sich, und die Lösung liefert nach dem Abkühlen harte glänzende Prismen eines Calciumsalzes, welches das Aussehen des Oxamats hat; die Kalkbestimmung des bei 140° getrockneten Productes gab hiermit übereinstimmende Zahlen. Die Lösungen der Verbindung geben mit Ammoniak, mit Barytwasser, sowie mit ammoniakalischem salpeters. Silber einen weissen Niederschlag. Die Constitution des cyanurs. Oxamethans wurde durch Untersuchung der durch Ammoniak und Barytwasser erhaltenen Niederschläge festgestellt. Der erstere ist nichts Anderes als Oxamid, der zweite cyanurs, Barium. Vf. hat die neue Verbindung mit dem wirklichen Oxalursäureäther verglichen, welchen man leicht erhält, wenn man Jodäthyl mit oxalurs. Silber zwei Stunden lang auf 100° in einem geschlossenen Gefässe erhitzt und das Product mit siedendem Wasser aufnimmt; er krystallisirt in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskope mit denen des cyanurs. Oxamethans Aehnlichkeit haben, aber nach dem Trocknen leichte aus biegsamen seideglänzenden Nadeln bestehende Massen liefern, die durchaus verschieden sind von den zerbrechlichen und glänzenden Nadeln seines Isomeren. Der Oxalursäureäther wird weder durch Ammoniak noch durch Barytwasser getrübt; mit ammoniakalischem salpeters. Silber giebt er einen gelatinösen Niederschlag; in offener Röhre erhitzt zersetzt er sich wie die Cyanurate unter Entstehung von Cyansäure und eines weissen Sublimates. (C. r. **78**. 354.)

C. Wurster, *Constitution der Dibrombenzole.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1486.)

C. Wurster, Ueber einige *Abkömmlinge des flüssigen Dibrombenzols.* (Ber. Chem. Ges. **6**. 1542.)

G. Goldschmiedt u. **E. Hepp,** Ueber einen *neuen Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe:*

Dimethylstilben, $\begin{matrix} HC.C_6H_4.CH_3 \\ \| \\ HC.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$, wurde erhalten sowohl durch Reduction des Ditolyltrichloräthans mit Zinkstaub als durch Destillation des Ditolylmonochloräthans. (Ber. Ch. Ges. **6**. 1504.)

J. Riban, Ueber die *Isomerie des Terebenthens und des Terebens* von physikalischem Gesichtspunkte aus. (C. r. **78**. 288.)

G. Goldschmiedt, Ueber das *Diphenyläthan*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1501.)

V. Merz u. **W. Weith**, Ueber *Diphenylamin* u. einige Derivate; über *Triphenylamin*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1511.)

J. Kallen, Ueber *Helenin* und *Alantcampher*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1506.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Schützenberger, Zur Geschichte der *Bierhefe*. (C. r. **78**. 493.)

A. Béchamp, Neue Untersuchungen über die *physiologische Erschöpfung der Bierhefe* und Bemerkungen zu der obigen Mittheilung von Schützenberger. (C. r. **78**. 645.)

Fd. Prillieux, Studien über die Entstehung des *Gummis in den Obstbäumen*. (C. r. **78**. 135.)

Bobierre; **Besnou**; **Balard**; **Mayençon** und **Bergeret**, Ueber die Einwirkung des Wassers auf Blei vom hygieinischen Standpunkte aus. (Vergl. oben unter „Anorganische Chemie" die Abhandl. der Genannten.)

J. Personne, Ueber das *Chloral* und seine *Verbindung mit den Eiweisskörpern*, sowie über die *fäulnisswidrigen Eigenschaften des Chlorals*. (C. r. **78**. 129.)

Dujardin-Beaumetz und **Hirne** nehmen in Bezug auf den letzten Theil der oben citirten Arbeit die Priorität in Anspruch. (C. r. **78**. 501.)

Byasson hat ebenfalls Versuche über die *Einwirkung von Chloral auf Albumin* gemacht. (C. r. **78**. 649.)

A. Lailler, Ueber die *ammoniakalische Gährung des Harnes*. (C. r. **78**. 361.)

E. du Bois-Reymond, Fortgesetzte Beschreibung neuer Vorrichtungen für Zwecke der allgemeinen *Nerven- und Muskelphysik*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 591.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, Die *Fortschritte der Mineralchemie*, wie sie seit 50 Jahren aus Pogg. Annalen sich ergeben. (Pogg. Ann. Jubelbd. 381.)

Th. Scheerer, Ueber die *Bildung der erzbegleitenden Mineralien*. (Pogg. Ann. Jbd. 314.)

F. E. Reusch und **G. vom Rath**, Ueber *farbenschillernde Quarze* vom Weisselberge bei Oberkirchen unweit St. Wendel. (Pogg. Ann. Jubelbd. 532.)

G. vom Rath, Einige Studien über *Quarz*, *Kupferkies* u. *Albit*. (Pogg. Ann. Jbd. 538.)

J. V. Janovsky, *Analyse zweier Grönländischer Mineralien* (Forts.), sowie eines *Minerales von Drawicza*. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1453. 1454; **7**. 109.)

H. Klemm, Untersuchung eines *künstlichen Babingtonits*. Derselbe war bei der Bessemer Stahlfabrication in Hoerde als Schlacke erhalten worden, bestand aus kleinen, grünlich schwarzen Krystallen, hatte 3,24 sp. Gew. und die Härte 6. Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von SiO_2, Fe_2O_3, MnO, CaO und MgO. Die qualitative Zusammensetzung entsprach also derjenigen der Babingtonite von Arendal (Rammelsberg, Mineralchemie S. 477) und Herbornseelbach (C.-Bl. 1872. 268). Das Mittel aus drei quantitativen Analysen ist:

SiO_2	48,895
Fe_2O_3	38,005
MnO	12,115
CaO	1,807
MgO	1,431
	102,253.

Die Zusammensetzung weicht von der aller bekannten Babingtonite bedeutend ab, hauptsächlich durch den höheren Mangan- und Eisen- und den viel geringeren Kalkgehalt.

Zur Bestimmung des FeO neben dem Fe_2O_3 wurde das Mineral mit HFl in einer Kohlensäureatmosphäre aufgeschlossen und dann mit Kaliumpermanganatlösung titrirt. Drei Bestimmungen ergaben als Mittel 13,472 p. c. FeO. Da jedoch wahrscheinlich das Mangan in der Verbindung nicht nur als MnO, sondern theilweise auch als Mn_2O_3 vorhanden ist und nur, sobald die Substanz in saure Lösung kommt, mit dem FeO sich umsetzt in MnO und Fe_2O_3, so wurde daher versucht, MnO neben Mn_2O_3 zu bestimmen. Die angewandte Methode beruht darauf, dass reines MnO in NH_4Cl-Lösung löslich ist und aus dieser Lösung durch H_3N nicht gefällt wird, während Mn_2O_3 vollständig fällt. Zur Vermeidung der Einwirkung von Mn_2O_3 auf FeO durfte die Substanz nie in saure Lösung kommen. Es wurde deshalb das Mineral mit Fluorammonium unter Zusatz von H_2O und H_3N im permanenten CO_2-Strome aufgeschlossen, auch die Filtration in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Aus dem Filtrate, welches nun (neben etwas FeO, SiO_2, CaO und MgO) alles MnO enthielt, wurde es auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Durchschnittszahl dreier Bestimmungen war 2,386 p. c. MnO; abgezogen von den im Ganzen gefundenen 12,115 p. c.

bleibt 9,729 p. c. MnO = 10,825 p. c. Mn_2O_3. Zur Controle wurde noch das im Salmiak unlösliche Mn_2O_3 bestimmt und sehr übereinstimmend zu 10,908 p. c. Mn_2O_3 gefunden. Die dieser Menge Mn_2O_3 entsprechenden Procente Fe_2O_3 sind also im Mineral ebenfalls als FeO vorhanden und setzen sich erst in saurer Lösung in Fe_2O_3 und MnO um. — 10,908 Mn_2O_3 = 11,046 Fe_2O_3; vom Gesammtgehalte des Fe_2O_3 = 38,005 p. c. ist also abzuziehen 11,046 + 21,621 (= 19,472 FeO titrirt), es bleiben 5,338 p. c. Fe_2O_3. — 11,046 Fe_2O_3 = 10,013 FeO, welche noch zu den titrirten 19,472 zu addiren sind. Die Zusammensetzung des künstlichen Babingtonits ist also:

SiO_2	=	48,895
Fe_2O_3	=	5,338
Mn_2O_3	=	10,908
FeO	=	29,485
MnO	=	2,386
CaO	=	1,807
MgO	=	1,431
		100,250.

Hieraus berechnet sich für das Molekül der Verbindung folgende Formel:

$$12\,\left.\begin{matrix}FeSiO_3\\ MnSiO_3\\ CaSiO_3\\ MgSiO_3\end{matrix}\right| \begin{matrix}Fe_3(SiO_3)_3\\ 2\,Mn_2(SiO_3)_3.\end{matrix}$$

(Inaug.-Diss.; Arch. Pharm. [3] **4**. 256).

H. Klemm, Ueber *Topase*. Die Untersuchungen des Vfs. erstreckten sich auf drei Topase: *Pyrophysolith*, den *sibirischen Topas* von Miask und den bisher noch nicht untersuchten *Freiberger Topas*. Die quantitative Analyse ergab für alle untersuchten Topase als Bestandtheile Al_2O_3,SiO_3 und Fl. Bei der quantitativen Bestimmung folgte Vf. folgender Methode. Die Schmelze mit Natriumkaliumcarbonat wurde in H_2O gelöst, längere Zeit mit Ammoniumcarbonat erwärmt, um gelöste Al_2O_3 und SiO_2 zu fällen, dann filtrirt. Das concentrirte Filtrat wurde zu $^2/_3$ mit HNO_3 gesättigt, das letzte Drittel hinzugefügt und dann eine halbe Stunde lang mit einer ammoniakalischen ZnO-Lösung erwärmt. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag von Zinksilicat und -Carbonat wurde mit HNO_3 zur Trockne gebracht, mit derselben Säure wieder befeuchtet und die dadurch unlöslich gewordene SiO_2 abgeschieden und gewogen. Die nun kieselsäurefreie noch alkalische Flüssigkeit wurde mit $CaCl_2$ gefällt, der Niederschlag von $CaFl_2$ und $CaCO_3$, abfiltrirt, geglüht, mit verdünnter $C_2H_4O_2$ das Carbonat in Acetat verwandelt, zur Trockne verdunstet, mit heissem H_2O behandelt und filtrirt. (Das Glühen vor dem Auswaschen des $CaFl_2$ geschieht, weil dasselbe sonst leicht durchs Filter geht.) Der gebliebene Rückstand von $CaFl_2$ wurde dann wieder getrocknet und nach dem Glühen gewogen. Das in H_2O Unlösliche (der Schmelze) und durch Ammoniumcarbonat Gefällte, wurde mit HCl übergossen, worin es sich löste. Beim Abdampfen schied sich die Kieselsäure als Gallerte aus, wurde auf die gewöhnliche Weise in den unlöslichen Zustand übergeführt, bestimmt und zu der oben gefundenen addirt. Die nun noch allein in Lösung befindliche Al_2O_3 wurde mit H_3N und NH_4Cl gefällt und bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Pyrophysolith.	Topas von Miask.	Topas von Freiberg.
Fl	17,106 p. c.	17,167 p. c.	17,447 p. c.
SiO_2	33,643 „	33,469 „	33,323 „
Al_2O_3	56,213 „	56,529 „	56,350 „

Aus dieser auffallenden Uebereinstimmung sämmtlicher Analysen (oben angeführte Zahlen sind die Mittelwerthe von je 3 ausgezeichnet stimmenden Untersuchungen) geht wohl mit Bestimmtheit hervor, dass die Topase von den verschiedenen Lagerstätten in chemischer Beziehung identisch sind. Die über 100 gefundenen Procente sind dadurch bedingt, dass das Fluor im Topase stellvertretend für Sauerstoff auftritt. Da M_2O_3 und SiO_2 in gleichen Aequivalenten auftreten, so ist die Verbindung, in welcher das Fluor vorhanden ist, mit grösster Wahrscheinlichkeit Al_2Fl_6,$SiFl_4$. Aus den gefundenen Procentzahlen berechnet Vf. unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse für das Molekül der Topase die Formel $5\,Al_2O_3SiO_3$,$Al_2Fl_6SiFl_4$. (Inaug.-Diss.; Arch. Pharm. [3] **4**. 258.)

8. Technische Chemie.

A. Kielmeyer, Die *Colorie der Wolle und Baumwolle*, ihre Droguen und Maschinen auf der Wien. Weltausstellung. (Pol. J. **211**. 302.)

Gintl, Ueber die Fortschritte der *Zündhölzchen-Industrie* seit dem Jahre 1867. (Pol. C.-Bl. **28**. 180.)

Burkart, Bericht über den *Quecksilberhandel* im Jahre 1873. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 89.)

Burkart, Die *Berg-, Hütten-* und *Salzwerks-Production* Grossbritanniens im J. 1872. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 101.)

Ueber die Constitution der Chlorwasserstoffsäure und der chlorwasserstoffsauren Salze,

von

Jul. Thomsen.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist, darzuthun, dass die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffes sehr wahrscheinlich ein Hydrat von der Zusammensetzung $H_2O.ClH$ enthält; dass dieses Hydrat als das eigentliche Säuremolekül zu betrachten ist, und dass demnach die chlorwasserstoffsauren Salze, d. h. die wasserhaltigen Chlorverbindungen der Metalle, welche für jedes darin enthaltene Chloratom die Bestandtheile eines Moleküles Wasser enthalten, als wasserfreie chlorwasserstoffs. Salze zu bezeichnen sind.

Als Grundlagen für diese Untersuchung benutzt Vf.

1. die Isomorphie der wasserhaltigen Chlorverbindungen mit anderen Salzen, wenn jene für jedes darin enthaltene Chloratom ein Molekül Wasser mehr enthalten als diese;
2. das spec. Gew. und die spec. Wärme der wässerigen Säure; und endlich
3. die Wärmephänomene bei der Absorption des Chlorwasserstoffes durch Wasser, wie auch beim Vermischen der wässerigen Säure mit Wasser.

1. *Die Phänomene der Isomorphie.* — Die Zusammensetzung der Mehrzahl der wasserhaltigen Chlormetalle lässt sich durch folgende 4 Formeln ausdrücken:

$$RCl_2 + 2H_2O$$
$$RCl_2 + 4H_2O$$
$$RCl_2 + 6H_2O$$
$$RCl_2 + 8H_2O$$

wenn R entweder ein Atom eines zweiwerthigen oder zwei Atome eines einwerthigen Metalles bezeichnet.

Die erste Gruppe umfasst die isomorphen, im rhombischen Systeme krystallisirenden Chlorverbindungen des Bariums, des Kupfers, des Mangan-Quecksilbers, wie auch das analoge Brombarium.

Die zweite Gruppe enthält die Chlorverbindungen des Natriums, des Mangans, des Didyms und des Eisens, wie auch die entsprechenden Bromverbindungen des Natriums und des Mangans; sie bilden isomorphe Krystalle, welche dem monoklinischen Systeme angehören.

Die dritte Gruppe spaltet sich in 2 Abtheilungen, von welchen die erste die isomorphen Chlorverbindungen des Magniums, Nickels, Kobalts und Mangans enthält, welche monoklinisch krystallisiren, während die zweite die im hexagonalen Systeme krystallisirenden Chlorverbindungen des Calciums u. Strontiums einschliesst. An diese zweite Abtheilung reiht sich die sehr grosse Gruppe der 6 Moleküle Wasser enthaltenden Salze der Chlor-, Brom- und Jodplatinwasserstoffsäure, der Chlor- u. Fluorzinnsäure, der Chlor- und Fluorsiliciumsäure etc., welche alle hexagonale, mit dem Chlorcalcium und Chlorstrontium isomorphe Krystalle bilden.

Aus der vierten Gruppe ist nur ein Glied bekannt, nämlich das Chlorkobalt, $CoCl_2 + 8H_2O$, welches dem regulären Systeme angehört.

Mit der ersten Gruppe der Chlorverbindungen sind mehrere Reihen wasserfreier Salze isomorph, nämlich schwefelsaure, ameisensaure, überchlorsaure, überjodsaure und übermangansaure Salze verschiedener Basen. Vf. giebt hier die krystallographischen Constanten dieser rhombischen Krystalle, nämlich das Längenverhältniss der drei Axen grösstentheils nach Rammelsbergs krystallographischer Chemie zusammengestellt.

		a	b	c
A.	KJO_4	0,781	1	0,650 = $^1/_2$.1,300
	$KClO_4$	0,782	1	0,641 = $^1/_2$.1,282
	$TlClO_4$	0,798	1	0,645 = $^1/_2$.1,290
	$AmClO_4$	0,793	1	0,641 = $^1/_2$.1,282
	$K_2Mn_2O_8$	0,795	1	0,648 = $^1/_2$.1,296
	$Am_2Mn_2O_8$	0,805	1	0,652 = $^1/_2$.1,304
B.	$BaSO_4$	0,815	1	1,313
	$SrSO_4$	0,777	1	1,282
	$CaSO_4$	0,808	1	1,368
	$PbSO_4$	0,786	1	1,292
C.	Na_2SO_4	0,808	1	0,473 = $^1/_3$.1,419
	Ag_2SO_4	0,808	1	0,461 = $^1/_3$.1,383
	$BaMn_2O_8$	0,801	1	0,473 = $^1/_3$.1,419
D.	$BaC_2H_2O_4$	0,765	1	0,864 = $^2/_3$.1,296
	$PbC_2H_2O_4$	0,742	1	0,844 = $^2/_3$.1,266
	$CaC_2H_2O_4$	0,760	1	0,467 = $^3/_8$.1,245
E.	$BaCl_2 + 2H_2O$	2.0,789	1	0,957 = $^2/_3$.1,435
	$(MnHg)Cl_2 + 2H_2O$	$^3/_5$.0,767	1	0,944 = $^2/_3$.1,416
	$CuCl_2 + 2H_2O$	$^3/_5$.0,772	1	0,918 = $^2/_3$.1,377
	$BaBr_2 + 2H_2O$	$^1/_2$.0,752	1	0,435 = $^1/_3$.1,305

Die Mittelwerthe für diese 5 Reihen von Salzen sind:

	a	b	c
A	0,791	1	1,293
B	0,797	1	1,314
C	0,806	1	1,407
D	0,756	1	1,269
$RCl_2 + 2H_2O$	0,770	1	1,386

Es darf demnach die Isomorphie der 4 Gruppen von wasserfreiem Salze mit den Chlorverbindungen der Formel $RCl_2 + 2H_2O$ als sehr wahrscheinlich zu betrachten sein.

Die zweite Gruppe von Chlorverbindungen, d. h. diejenigen mit 4 Mol. Wasser, sind ebenfalls isomorph mit schwefelsauren und ameisensauren Salzen, wenn diese 2 Mol. Wasser enthalten. Die Salze sind monoklinisch und die Constanten sind die folgenden.

	a	b	c	o
$CaSO_4 + 2H_2O$	0,692	1	0,413	81°26
$ZnC_2H_2O + 2H_2O$	1,307	1	1,221	82°41
$CdC_2H_2O_2 + 2H_4O$	1,325	1	1,224	82°55
$(BaMn)C_2H_2O_4 + 2H_2O$	1,316	1	1,207	82°28
$Na_2Cl_2 + 4H_2O$	0,683	1	1,129	81°42
$Na_2Br_2 + 4H_2O$	0,647	1	1,178	81°25
$MnCl_2 + 4H_2O$	0,644	1	1,153	80°35
$MnBr_2 + 4H_2O$	0,645	1	1,165	80°54
$DiCl_2 + 4H_2O$	0,679	1	1,237	81°31
$FeCl_2 + 4H_2O$	0,691	1	1,195	(79°45)

Auch hier hat Vf. einige mit den Chlorverbindungen isomorphe Bromverbindungen mit aufgenommen. Die Mittelwerthe für diese 3 Reihen sind folgende:

	a	b	c	o
$RSO_4 + 2H_2O$	0,692	1	$^1/_2$.1,239	81°26
$RC_2H_2O_4 + 2H_2O$	2.0,658	1	1,217	82°41
$RCl_2 + 4H_2O$	0,665	1	1,176	81°12

Dass die Chlorverbindungen mit 4 Mol. Wasser den besprochenen Salzen mit 2 Mol. Wasser isomorph sind, darf wohl auch als sehr wahrscheinlich betrachtet werden.

Von den Chlorverbindungen der dritten Gruppe, d. h. denjenigen mit 6 Mol. Wasser, sind folgende monoklinisch und als isomorph anzusehen.

	a	b	c	o
$MgCl_2 + 6H_2O$	1,567	1	0,818	54°7
$NiCl_2 + 6H_2O$	1,467	1	0,942	57°30
$CoOl_2 + 6H_2O$	1,479	1	1,890	57°41

Von den monoklinischen Salzen der Schwefelsäure, Ameisensäure und Unterschwefelsäure mit 4 Mol. Wasser sind keine den genannten Chlorverbindungen direct vergleichbar. Topsöe hat aber die Constanten dieser Salze für eine andere Axenlage berechnet und erhält dadurch folgende Werthe:

	a	b	c	o
$Cu.C_2H_2O_4 + 4H_2O$	1,564	1	1,000	54°4
$MnSO_4 + 4H_2O$	0,724	1	0,432	54°13
$BaS_2O_6 + 4H_2O$	2,317	1	1,222	54°0

Eine Vergleichung dieser Constanten mit denen der Chlorverbindungen mit 6 Mol. Wasser zeigt eine sehr bedeutende Annäherung, so dass diese wenigstens als annähernd isomorph mit jenen zu betrachten sein werden.

Die hexagonalen Chlorverbindungen derselben Gruppe sind die folgenden:

	a	c	R
$CaCl_2 + 6H_2O$	1	0,496	129°1′
$SrCl + 6H_2O$	1	0,508	128°2″

und hieran reiht sich die sehr grosse Gruppe der 6 Mol. Wasser enthaltenden Haloidsalze der Formel

$$\overset{II}{R}\overset{IV}{R}Cl_6 + 6H_2O$$

wie auch die entsprechenden Brom-, Jod- und Fluorverbindungen, z. B. $NiPtCl_6 + 6H_2O$, $MgSnFl_6 + 6H_2O$, $ZnSiFl_6 + 6H_2O$ etc. Bei allen diesen hexagonalen Salzen ist das Axenverhältniss zwischen 0,508 bis 0,519, und der Polkantenwinkel zwischen 127° bis 128° 17′.

Diesen Verbindungen isomorph sind nun die übrigen, 4 Mol. Wasser enthaltenden unterschwefligs. Salze u. einige Doppelsalze der Salpeters.; die Constanten sind:

	a	c	
$SrS_2O_6 + 4H_2O$	1	1,502	$\frac{R}{3} = 129°1′$
$PbS_2O_6 + 4H_2O$	1	1,470	
$(SrPb)S_2O_6 + 4H_2O$	1	1,500	
$Ce^1/_2Mg^1/_2N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,760	
$Ce^1/_2Ni^1/_2N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,753	
$(La^1/_2Mg^1/_2N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,772	$^2/_3$ R=127°47″
$(La^1/_2Ni^1/_2N_2O_6 + 4H_2O$	1	0,781	

Die Isomorphie mit der zweiten Abtheilung der Chlorverbindungen $RCl_2 + 6H_2O$ ist unverkennbar.

Die vierte Gruppe, Chlorverbindungen mit 8 Mol. Wasser, enthält nur ein Salz, $CoCl_2 + 8H_2O$; es bildet reguläre Krystalle. Eben dieselbe Krystallform treffen wir bei dem 6 Mol. Wasser enthaltenden chlorsauren Salze des Kobalts, Nickels und Kupfers, wie auch den unterphosphorigen Salzen des Magniums, Nickels, Kobalts, Eisens und Zinks.

Die hier besprochenen 4 Gruppen von Chlorverbindungen, die für jedes Mol.

Chlor 2, 4, 6 und 8 Mol. Wasser enthalten, haben demnach isomorphe Repräsentanten in verschiedenen Gruppen anderer Salze, die 2 Mol. Wasser weniger enthalten als jene. Es ist deshalb anzunehmen, dass diese 2 Mol. Wasser der Chlorverbindungen als Bestandtheile des Säureradicales auftreten und dass das einfache Mol. der Chlorwasserstoffsäure als H_3ClO aufgefasst werden muss.

2. *Das spec. Gew. der wässerigen Säure.* — Wenn zwei Flüssigkeiten gemischt werden u. sich gegenseitig auflösen, ohne chemisch auf einander zu wirken, dann treten regelmässig zwei Phänomene auf, nämlich eine Wärmetönung und eine Volumenänderung. Vf. hat vor Jahren diese Phänomene durch eine Hypothese zu erklären versucht, indem er annimmt, dass beim Mischen solcher Flüssigkeiten sich sowohl die Moleculargeschwindigkeiten (resp. Winkelgeschwindigkeiten) als auch die Molecularvolume sich ohne Aenderung in der Summe der Trägheitsmomente ausgleichen, und dass demnach in der gemischten Flüssigkeit alle Moleküle ein gleichgrosses Volumen haben und sich in einem ähnlichen Bewegungszustande befinden (Pogg. Ann. **90**. 274.)

Es führt diese Hypothese zu dem Schlusse, dass die Wärmetönung beim Mischen solcher Flüssigkeiten, z. B. einer Säure mit Wasser, wenn für jedes Molekül des einen Körpers a Moleküle des anderen zugegen sind, durch folgende Formel auszudrücken ist.

$$R = \frac{a}{a+x}\, C \qquad (1)$$

wo x das Verhältniss der Trägheitsmomente der beiden ungleichen Moleküle und C eine Constante bezeichnet; — und ferner, dass das Volumen, welches durch Vermischen von a Molekülen des einen Körpers mit einem Mol. des anderen Körpers entsteht, durch die Formel

$$V_a = v(a+1)\left(\frac{a+x}{a+y}\right)^{3/2} \qquad (2)$$

ausgedrückt werden kann, indem v das Volumen eines Mol. der ersten Flüssigkeit bezeichnet, ferner x derselbe Werth wie oben und y eine andere Constante. Sämmtliche Constanten dieser Formeln sind positive Grössen, denn x, y und C bezeichnen entweder Trägheitsmomente oder Producte derselben mit Quadraten. Es geht dieses auch leicht durch einen Blick auf die Formel (2) hervor; denn ein negativer Werth von x oder y würde für bestimmte Werthe von a das Volumen bezugsweise Null oder unendlich oder imaginär geben.

Betrachten wir nun einen concreten Fall, z. B. das Volumen der wässerigen Schwefelsäure, und setzen wir das Molecularvol. des Wassers gleich 18, dann ist

$$V_a = 18\,(a+1)\left(\frac{a+x}{a+y}\right)^{3/2}. \qquad (3)$$

Nun drängt sich aber erst die Frage hervor, wie die moleculäre Zusammensetzung der Lösung zu betrachten ist, ob

$$SO_3 + aH_2O \text{ oder } SO_4H_2 + aH_2O;$$

d. h. ob das Schwefelsäurehydrat in der Lösung 1 oder 2 Mol. repräsentirt. Der Versuch muss entscheiden. Berechnet man aus dem spec. Gew. der beiden Säuren $SO_3 + H_2O$ und $SO_3 + 5H_2O$ ihr Molecularvol. in bekannter Art, und aus diesen beiden Grössen mittels der Formel (3) die Constanten x und y, indem man bezugsweise $a = 1$ und $a = 5$ setzt, dann erhält man $x = -0{,}12$ und $y = -0{,}33$, d. h. beide Constanten werden negativ, was unzulässig ist. Die wässerige Schwefels. ist demnach nicht als $SO_3 + H_2O$ zu betrachten. Setzen wir dagegen als chemische Formel der wässerigen Säure $SO_4H_2 + aH_2O$ und berechnen aus denselben spec. Gewichten die beiden Constanten, indem wir bezugsweise $a = 0$ und $a = 4$ setzen, dann resultirt $x = 1{,}692$ $y = 0{,}820$

Die Formel für Molecularvol. der verdünnten Schwefels. würde dann folgende sein

$$V_a = 18\,(a+1)\left(\frac{a+1{,}692}{a+0{,}820}\right)^{3/2} \qquad (4)$$

Vf. giebt unten die nach dieser Formel berechneten Volumen und spec. Gew. mit den von BINEAU bei 15° gefundenen Werthen verglichen.

$SO_4H_2 + aH_2O$

a	Volumen		spec. Gewicht	
	Formel	BINEAU	Formel	BINEAU
0	52,35	53,35	1,837	1,837
1	64,76	65,09	1,791	1,782
2	80.89	81,06	1,656	1,653
3	98,01	98,00	1,551	1,551
4	115,5	115,2	1,472	1,476
5	133,2	132,5	1,412	1,419

Für die conc. Schwefelsäure hat Vf. das von MARIGNAC bestimmte spec. Gew. bei 15° benutzt. Es ist hier zwischen den der Formel entsprechenden und den experimentellen Bestimmungen eine grosse Uebereinstimmung, um so mehr, als die zwei Constanten der Formel aus nur 2 Gleichungen und nicht mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus sämmtlichen experimentellen Bestimmungen abgeleitet sind.

Man darf hiernach wohl annehmen, dass die Formel (4) das Volumen annähernd ausdrückt, und dass demnach SO_4H_2 in wässeriger Lösung ein Molekül ausmacht.

Vf. wird, bevor er die Formel (3) auf die wässerigen Lösungen der Chlorwasserstoffsäure anwendet, zeigen, dass die Formel auch das eigenthümliche Verhalten der Essigsäure ausdrückt. Bekanntlich steigt das specifische Gewicht der Essigsäurelösung Anfangs mit dem Wassergehalte, später aber nähert es sich demjenigen des Wassers. Berechnen wir nun aus dem specifischen Gewichte des Essigsäurehydrats $C_2H_4O_2$, und demjenigen der Lösung, welche 40 p. c. Hydrat enthält oder der Formel $C_2H_2O_4 + 5H_2O$ entspricht, die Werthe der Constanten x und y, dann resultirt für die Essigsäure folgende Formel:

$$V_a = 18\,(a+1)\left(\frac{a+2{,}3038}{a+1{,}0701}\right)^{3/2} \qquad (5)$$

Die Uebereinstimmung der Werthe, welche sich für das specifische Gewicht der Essigsäurelösungen nach dieser Formel berechnen, mit denjenigen von OUDEMANS (Jahresber. 1866. 300) bestimmten, zeigt sich aus nachfolgender Zusammenstellung.

$C_2H_4O_2 + aH_2O$.

a	Procent-Gehalt	Specifisches Gew.	
		Formel	Oudemans
0,0000	100	1,0552	1,0553
0,8333	80	1,0743	1,0748
2,2222	60	1,0697	1,0685
5,0000	40	1,0523	1,0523
13,333	20	1,0279	1,0284
30,000	10	1,0142	1,0142

Versuchen wir jetzt die Formel (3) auf die Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, und berechnen wir die Constanten x und y unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit $HCl + aH_2O$ sei, d. h. dass das Säuremolekül HCl sei, dann erhalten wir negative Werthe, ebenso wie bei der Schwefelsäure, wenn wir die Formel $SO_3 + aH_2O$ benutzen. Wollen wir aber die Zusammensetzung der wässerigen Lösungen des Chlorwasserstoffs als $H_3OCl + aH_2O$ annehmen, dann resultirt die Formel:

$$V_a = 18\,(a+1)\left(\frac{a+1{,}5318}{a+0{,}8302}\right)^{3/2} \qquad (6)$$

wenn wir die Constanten aus den Versuchen von Kremers (Pogg. Ann. **108. 141**) berechnen, oder

$$V_a = 18\,(a+1)\left(\frac{a+1{,}5551}{a+0{,}8452}\right)^{3/2} \qquad (7)$$

nach den Versuchen von Ure berechnen. Die Tafeln von Kremers und Ure geben das specifische Gewicht nach dem Procentgehalte von Chlorwasserstoff (HCl) an. Aus den Formeln (6) und (7) lässt sich leicht das specifische Gewicht in derselben Art ausdrücken, und man gelangt, indem s das specifische Gewicht und p den Procentgehalt an Chlorwasserstoffgas bezeichnet, zu folgenden Ausdrücken:

$$s = \frac{100}{100-p}\left(\frac{100-1{,}084p}{100-0{,}7375p}\right)^{3/2} \qquad (6')$$

$$s = \frac{100}{100-p}\left(\frac{100-1{,}0765p}{100-0{,}7260p}\right)^{3/2} \qquad (7')$$

Die folgende Tafel enthält die Resultate der Formeln mit den experimentellen Daten verglichen.

$H_3OCl + aH_2O$.

p	Specifisches Gew.		p	Specifisches Gew.	
	Formel 6'	Kremers		Formel 7'	Ure
31,787	1,1612	1,1608	40,477	1,1998	1,2000
26,362	1,1336	1,1330	35,068	1,1750	1,1741
20,319	1,1023	1,1010	30,174	1,1511	1,1494
14,237	1,0709	1,0704	25,282	1,1263	1,1247
8,171	1,0403	1,0401	19,980	1,0992	1,0980
			15,087	1,0742	1,0738
			10,194	1,0496	1,0497

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den durch den Versuch gefundenen specifischen Gewichten muss demnach als eine fernere Stütze für die Annahme betrachtet werden, dass der Chlorwasserstoff durch Auflösen in Wasser eine Säure bildet, deren Molekül H_3OCl ist, wie Vf. es auch aus den Phänomenen der Isomorphie abgeleitet hat.

Die specifische Wärme der wässerigen Chlorwasserstoffsäure deutet ebenfalls auf die Existenz eines Hydrates von derselben Zusammensetzung. Nach des Vf. Untersuchungen (Pogg. Ann. **142.** 367) verlangt die Lösung $HCl + 10H_2O$ 162 Wärmeeinheiten zur Erwärmung um 1^0; sie enthält aber nach der Formel 180 Grm. Wasser, verbraucht demnach 18^0 weniger als die in der Lösung enthaltene Wassermenge, und bei den schwächeren Lösungen ist der Unterschied noch grösser. Vergleicht man dieses Verhalten mit demjenigen der übrigen Säuren, so wird es ebenfalls wahrscheinlich, dass das 1 Molekül Wasser der Lösung als Bestandtheil des Hydrats zugegen ist.

3. *Die Wärmephänomene.* — Die Wärmeentwickelung bei der Absorption von Chlorwaserstoff und dem verwandten Brom- und Jodwasserstoff durch Wasser ist bedeutend grösser als diejenige, welche bei anderen Gasen beobachtet wird. Schon dieser Umstand leitet den Gedanken darauf hin, dass bei der Absorption der genannten Säuren eine Hydratbildung stattfindet. Die Wärmeentwickelung steigt mit der Wassermenge, und es zeigt demnach die schon absorbirte Säure durch Vermischen mit Wasser eine Wärmeentwickelung ganz analog, wie es beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser beobachtet wird. Für solche Wärmephänomene sollte nun die oben mitgetheilte Formel

$$R_a = \frac{a}{a+x} C$$

Anwendung finden.

Vf. hat die Uebereinstimmung der Werthe nach dieser Formel mit den directen Bestimmungen für die Schwefelsäure und Salpetersäure nachgewiesen (C.-Bl. 1873, 545). Da diese Formel aber die Wärmeentwickelung beim Mischen des Säurehydrats mit a Molekülen Wasser bezeichnet, kann sie nicht unmittelbar auf die Chlorwasserstoffsäure angewendet werden, weil das Hydrat nur hypothetisch ist. Nun ist aber

$$Q_a = R_\infty - R = C - \frac{a}{a+x} C$$

$$Q_a = \frac{xC}{a+x} \qquad (8)$$

d. h. die Wärmemenge, welche eine vorher mit a Molekülen Wasser verdünnte Säure durch Vermischen mit einer unendlich grossen Wassermenge entwickelt, ist gleich einer constanten Grösse (xC) dividirt durch $a + x$.

Nun zeigen die Versuche über die Chlorwasserstoffsäure, dass, wenn eine wasserhaltige Säure, deren Zusammensetzung durch $HCl + \alpha H_2O$ ausgedrückt ist, mit einer sehr grossen Wassermenge verdünnt wird, dann die Wärmeentwickelung umgekehrt proportional ist mit α, d. h. mit der Anzahl der in der zu verdünnenden Säure enthaltenen Wassermoleküle, oder

$$Q = \frac{C}{\alpha} \qquad (9)$$

wie es schon Berthelot aus seinen Versuchen abgeleitet hat. Diese Formel kann aber nicht für alle Werthe von α gelten; denn für kleinere Werthe von α wird Q sehr gross und $\alpha = 0$ gar unendlich gross.

Die Formel (9) ist aber nur eine specielle Form der Formel (8). Nehmen wir nämlich nach dem oben Entwickelten an, dass die Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure nicht durch $HCl + \alpha H_2O$, sondern durch $H_3OCl + \alpha H_2O$, indem $\alpha = a + 1$ ausgedrückt werden muss, dann erhalten wir:

$$Q_a = Q_{a-1} = \frac{xC}{a-1+x}$$

welche Formel sich auf den oben gefundenen Ausdruck (9) reducirt, wenn die Constante $x = 1$. Für die Chlorwasserstoffsäure von der Zusammensetzung $H_3OCl + \alpha H_2O$ ist demnach die Wärmeentwickelung bei der Verdünnung mit unendlich viel Wasser

$$Q_a = \frac{C}{a+1}.$$

Wenn $a = 0$, d. h. wenn die hypothetische Säure mit Wasser verdünnt, dann haben wir das Maximum der Wärmeentwickelung

$$Q_0 = C.$$

Nun ist die Constante C nach des Vf. Versuchen 11800^0; der Chlorwasserstoff giebt aber bei der Absorption durch eine grosse Wassermenge 17310^0; es bleibt demnach

$$17310^0 - 11800^0 = 5310^0$$

für die Condensation und Hydratbildung des Chlorwasserstoffes. Diese Grösse entspricht der Absorptionswärme des Chlors, des Schwefelwasserstoffes und der Kohlensäure, welche bezugsweise 4870, 4750 und 5880^0 beträgt (l. c.). Man darf daraus wohl schliessen, dass die eigentliche Hydratbildung, d. h. die Verbindung des condensirten Chlorwasserstoffs mit ein Molekül Wasser nur eine geringe Wärmetönung zeigen würde, was auch mit der leichten Zersetzbarkeit derselben im Einklang steht.

4. *Schlussbemerkungen.* — Eine Abhandlung von Rammelsberg über die unterphosphorigen Salze enthält ein paar neue krystallographische Bestimmungen, die sich den oben benutzten anschliessen. Rammelsberg hat nämlich gefunden,

dass das unterphosphorige Salz des Thalliums rhombische Krystalle von der Form 0,786 : 1 : 0,805, und dass das Lithiumsalz monoklinische Krystalle von der Form 0,623 : 1 : 1,952, O = 79° 52′ bildet. Diese Salze sind isomorph mit den eben besprochenen schwefelsauren, ameisensauren und chlorwasserstoffsauren Salzen, wenn die letzten in der angegebenen Art aufgefasst werden. Es ist nämlich

	a	b	c	o
RSO_3	0,797	1	1,314	90°
$RC_2H_2O_2$	0,756	1	1,269	
$Tl_2P_2H_4O_4$	0,786	1	$^2/_3$. 1,208	
$RCl_2 + 2H_2O$	0,770	1	1,386	
$RSO_4 + 2H_2O$	0,692	1	$^1/_3$. 1,239	81° 26
$RC_2H_2O_4 + 2H_2O$	2 . 0,658	1	1,217	82° 41
$Li_2P_2H_4O_4 + 2H_2O$	3 . 0,651	1	$^1/_2$. 1,246	79° 52
$RCl_2 + 4H_2O$	0,665	1	1,176	81° 12

Schon oben hat Vf. besprochen, dass die unterphosphorigsauren Salze mit 6 Molekülen Wasser und die Chlorverbindung des Kobalts mit 8 Molekülen Wasser dem regulären System angehören.

Diese Uebereinstimmung der unterphosphorigen Salze mit den besprochenen hat Interesse, theils an eine fernere Stütze für die vom Vf. nachgewiesene Constitution der chlorwasserstoffs. Salze, theils bezüglich der unterphosphorigen Säure selbst.

Durch zahlreiche Beispiele hat Vf. nun dargethan, dass die chlorwasserstoffsauren Salze der Formel $RCl_2O_2H_4 + aH_2O$,
in der R zwei Aeq. Metall bezeichnet, mit schwefelsauren, ameisensauren unterphosphorigsauren und mehreren anderen Salzen, deren entsprechende Formeln dieselbe Anzahl Moleküle Wasser enthalten, isomorph sind. Ferner, dass der Atomcomplex $ClOH_3$ sehr wahrscheinlich in wässeriger Lösung einem Molekül entspricht, ebenso wie z. B. CH_2O_2, und dass die Wärmephänomene ebenfalls auf die Bildung einer Verbindung $ClOH_3$ bei der Absorption von Chlorwasserstoff hindeuten: oder mit anderen Worten, dass nicht der Chlorwasserstoff selbst, sondern seine Verbindung mit den Bestandtheilen des Moleküls Wasser als die eigentliche Säure zu betrachten ist.

In den Formeln der Ameisensäure, der unterphosphorigen Säure und der hypothetischen Chlorwasserstoffsäure ist eine gewisse Uebereinstimmung, wie es aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Ameisensäure	H . CO . OH
Chlorwasserstoffsäure	H . ClH . OH
Unterphosphorige Säure	H . POH . OH.

In allen drei Fällen haben wir ein divalentes Redical oder ungesättigtes Molekül mit Wasserstoff und Hydrooxyl verbunden, wenn wir das Chlor als einen trivalenten Körper betrachten.

Einige der chlorwasserstoffsauren Salze haben nur eine geringe Beständigkeit und scheiden sich leicht im wasserfreien Zustande aus der Lösung, dieses ist der Fall z. B. mit Salzen der Alkalien und des Silberoxyds, so dass die ersteren nur bei niederer Temperatur bestehen können. Ein ähnliches Verhalten beobachten wir bei der Ueberjodsäure, deren Molekül ebenfalls die Bestandtheile des Wassers enthält und deren normale Salze die Formel RH_3JO_6 haben. Mehrere dieser Salze verlieren leicht Wasser, und es entstehen dann Salze wie Ag_2HJO_5 und $SrHJO_5$ oder $K_4J_2O_9$ und $Ba_2J_2O_9$. Bei der unvollständigen Sättigung der Säure kann selbst die Hälfte des basischen Wasserstoffs als Wasser hinaustreten, und es bilden sich dann Salze wie KJO_4, $AgJO_4$, CdJ_2O_8 u. s. w. In der Säure selbst sind dagegen die Bestandtheile des Wassers im Molekül fest gebunden und lassen sich nicht entfernen, während im Gegentheil das Molekül der Chlorwasserstoffsäure ClH_3O sich leicht in ClH und H_2O spaltet. (Pogg. Ann. Jubelband 135; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 15 **Chemisches** 15. April 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler: durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber eine Regelmässigkeit bei der Diffusion von Salzen, von Robert Sachsse. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Dufour, Untersuchungen über die *Reflexion der Sonnenwärme* an der Oberfläche des Genfer Sees. (Pogg. Ann. Jubelbd. 253.)

J. J. Müller, Ueber die *specifische Wärme der gesättigten Dämpfe.* (Poggend. Ann. Jubelbd. 227.)

E. Edlund, Ueber die *Wärmewirkung der elektrischen Disjunctionsströme.* (Pogg. Ann Jubelbd. 261.)

H. Knoblauch, Ueber die *Reflexion der Wärme- und Lichtstrahlen* von geneigten diathermanen und durchsichtigen Platten. (Pogg. Ann. Jubelbd. 280.)

L. Vignon, Ueber die *Wirkung der Lösungen von Borax und Mannit auf das polarisirte Licht.* In einer früheren Mittheilung hat Vf. angegeben, dass der Mannit in wässeriger Lösung, mit einer Lösung von Borsäure oder Borax gemischt, auf das polarisirte Licht eine Wirkung ausübt. Er giebt jetzt die Resultate weiterer experimenteller Untersuchungen über diesen Gegenstand. Wenn man eine Reihe Mannit-Boraxlösungen, welche so hergestellt sind, dass das Verhältniss der Mannitmenge zu dem Gewichte des Wassers ein constantes ist, optisch untersucht, so findet man, dass das Rotationsvermögen (α) des Mannits in jeder Lösung zu dem Gewichte β des Borax, welches in der Gewichtseinheit der Lösung enthalten ist, in folgender Relation steht:

$$(\alpha) = A + \frac{\beta}{\beta + C}$$

Biot hat gezeigt, dass dieselbe Reaction auch für Weinsäure-Boraxlösungen gilt. Die drei Coëfficienten berechnen sich mittels dreier Versuche. In der Reihe, welche Vf. prüfte, war das Verhältniss (n) des Gewichtes des Wassers zu dem Gewichte des Mannits = 6,335136. Das Rotationsvermögen variirte zwischen den Grenzen 2,5097° und 16,4638°, und das Verhältniss des Borax β zwischen 0,01396 und 0,0969484. Vf. hat unter diesen Voraussetzungen für die Coëfficienten folgende Werthe gefunden: $A = 0{,}82550$; $B = -39{,}97682$; $C = -0{,}344687$. Mit diesen Werthen wird, für $\beta = 0$, die obige Gleichung zu:

$$(\alpha) = A = 0{,}82550,$$

welcher Werth das Rotationsvermögen des Mannits für das der Reihe zukommende Verdünnungsverhältniss repräsentirt. (C. r. **78**. 148.)

F. Kohlrausch, Ueber die Wirkung der *Polarisation auf alternirende Ströme* u. über einen *Sinus-Inductor.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 290.)

Arth. v. Oettingen, Ueber künstlich herbeigeführte Interruption der oscillatorischen *Entladungen einer Leydener Batterie* und das Gesetz der elektrischen Schlagweite. (Pogg. Ann. Jubelbd. 269.)

J. H. Koosen, Ueber einige Eigenthümlichkeiten der *galvanischen Polarisation*, insbesondere in der Kali-Hypermangankette. (Pogg. Ann. Jubelbd. 241.)

Poggendorff, Neue Beobachtungen an der *Elektromaschine zweiter Art*. (Berl. Monatsber. 1874. 51.)

A. v. Waltenhofen, Ueber ein allgemeines Theorem zur Berechnung der *Wirkung magnetisirender Spiralen*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 217.)

Fr. Rüdorff, Ueber das *Bunsen'sche Photometer*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 234.)

3. Anorganische Chemie.

H. v. Gerichten, Notiz über die *Schwefelverbindungen des Selens*. (Ber. Chem. Ges. 7. 26.)

Rud. Boettger, Ueber Aufbewahrung und Eigenschaften eines auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff übersättigten *Palladiumbleches*. Die im Jahre 1869 von Graham entdeckte höchst interessante Thatsache, dass metallisches Palladium, wenn dasselbe in einer Volta'schen Batterie als Kathode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers eine Zeit lang functionirt hatte, den an ihm auftretenden Wasserstoff in grosser Menge absorbirt und verdichtet, machte damals bei Physikern sowohl wie bei Chemikern ein wohlverdientes Aufsehen. Aber so folgereich diese Entdeckung auch für die Wissenschaft zu werden versprach, so sahen sich doch bis jetzt nur einige wenige Gelehrte veranlasst, die Versuche Graham's weiter fortzuführen. Ausser Raoult, welcher fand, dass auch dem porösen Nickel, wenngleich in etwas geringerem Grade, bei gleicher Behandlung, die Eigenschaft zukomme, Wasserstoff in sich aufzunehmen, und Saytzeff, dessen Arbeit über die Einwirkung des von Palladium absorbirten Wasserstoffes auf einige organische Verbindungen interessante Thatsachen geliefert, glaubt Vf., und zwar früher noch als die Genannten, theils auf der Naturforscher-Versammlung in Innsbruck und Rostock, theils in den von dem Frankfurter physikalischen Vereine herausgegebenen Jahresberichten, der einzige gewesen zu sein, der seine Erfahrungen über diesen Gegenstand in die Oeffentlichkeit hat gelangen lassen. Da die gedruckten Berichte jener Naturforscher-Versammlung indess von verhältnissmässig nur Wenigen gelesen und auch die Jahresberichte des genannten Vereines nicht in Jedermanns Hände gelangen, so mag es gekommen sein, dass selbst in der Arbeit Saytzeff's der bereits früher vom Vf. gemachten Erfahrungen mit keiner Silbe Erwähnung geschehen. Dies giebt dem Vf nun Veranlassung, hier noch einmal und zwar etwas ausführlicher, als es bisher geschehen, auf diese seine Beobachtungen zurückzukommen, einestheils um einige darin später als Irrthümer sich zu erkennen gegebene Facta zu berichtigen, anderentheils einige neue von ihm aufgefundene interessante Thatsachen jenen früheren anzureihen. In seinen früheren, bei ungünstigen Verhältnissen, namentlich in Ermangelung geeigneter kostbarer Palladiumbleche, angestellten Versuchen, befindet sich eine Angabe, dass Palladium für sich schon, ohne mit Wasserstoff beladen zu sein, reducirende Eigenschaften auf gewisse Salzsolutionen zu erkennen gäbe; dies hat sich nicht bestätigt. Dieser Irrthum entstand dadurch, dass Vf. ein dickes Palladiumblech, welches ihm schon oftmals zur Absorption von Wasserstoff bei der Elektrolyse des Wassers als Kathode gedient hatte, glaubte durch schwaches Erhitzen seines Wasserstoffes gänzlich berauben zu können. In der That stellte sich auch heraus, dass dem besagten mit Wasserstoff geladenen Palladiumbleche, wenn es so weit erhitzt wurde, dass aufgetropftes Wasser ein starkes Zischen verursachte, immer noch die Eigenschaft innewohnte, nach 10 Minuten langem Verweilen in einer verdünnten Ferridcyankaliumlösung (1 Decigrm. Ferridcyankalium in 100 Grm. Wasser) diese theilweise in Ferrocyankalium überzuführen, woraus Vf. glaubte folgern zu sollen, dass dem Palladium an sich diese reducirende Wirkung eigen sein müsse. Spätere von ihm angestellte Versuche haben indess gelehrt, dass ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech nur nach längerem Glühen bis zur Rothglühhitze seines aufgenommenen Wasserstoffes gänzlich beraubt werden kann. Unter den von ihm geprüften Metallen, gewisse Salzlösungen, insbesondere eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium, von schwefelsaurem Eisenoxyd und von Kalinitrat, nach viertelstündigem Verweilen darin, zu reduciren, hat sich demnach das Palladium an sich als unwirksam gezeigt, dagegen ist dem Arsen, Thallium, Magnesium, Antimon und Tellur diese Eigenschaft in mehr oder weniger hohem Grade zuzuschreiben. Palladium und Nickel haben, nach des Vfs. Beobachtungen, nicht allein die Eigenschaft, bei der Elektrolyse des Wassers, als Kathode functionirend, sich mit nascirendem Wasserstoffe zu beladen, sondern ein auf galvanoplastischem Wege gewonnenes dünnes Kobaltblech und, wenngleich in einem sehr geringen Grade, auch das reine Zinn hat er gleichfalls auf diese Weise mit Wasserstoff beladen können; dagegen verhielten sich folgende Metalle völlig indifferent, d. h. vermochten keinen Wasserstoff in sich zu verdichten: Cadmium, Zink, Aluminium, Kupfer, Indium, Blei, Silber, Quecksilber, Wismuth, Gold, Uran, Osmium, Platin, Chrom u. Silicium. Palladium, Nickel, Kobalt und Zinn erweisen sich nicht blos bei ihrer Behandlung mit einer Batterie, als Kathode functionirend, zur Wasserstoffaufnahme geeignet, sondern es lässt sich mit ihnen schon eine schwache reducirende Wirkung beim Einlegen in eine Ferridcyankaliumlösung erzielen, wenn sie mit einem Aluminiumdrathe umwickelt, d. h. zu einem

einfachen Volta'schen Elemente combinirt, ungefähr $^1/_4$ Stunde lang in angesäuertem Wasser (einem Gemische von 1 Thl. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser) gestanden hatten. Bereits früher hat Vf. darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das als Kathode dienende Palladiumblech auf galvanischem Wege zuvor mit locker aufsitzendem sogen. Palladiumschwarz (um eine grössere Oberfläche zu erzielen) bekleide*, man im Stande sei, dasselbe in einer weit kürzeren Zeit mit Wasserstoff zu sättigen, als ein blankes Palladiumblech. Drei Quadratcmtr. grosse und ca. $^1/_2$ bis 1 Mmtr. dicke Palladiumbleche haben vorzugsweise zu allen seinen Versuchen gedient. Wenn ein so mit seiner höchst wirksamen Oberfläche vorgerichtetes Palladiumblech während eines ca. halbstündigen Geschlossenseins einer aus zwei stark geladenen Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie als Kathode gedient hat und mit Wasserstoff so zu sagen übersättigt ist, entwickelt dasselbe, nachdem es behende aus dem angesäuerten Wasser der Zersetzungszelle herausgehoben und schnell mit zartem Fliesspapiere abgetrocknet wird, in wenig Augenblicken eine fast bis zum Glühen sich steigernde Hitze. Umwickelt man daher das aus dem angesäuerten Wasser gezogene, mit destillirtem Wasser abgespülte und hierauf sorgfältig abgetrocknete Blech ohne Zeitverlust recht fest mit etwas Schiesswolle, so sieht man letztere nach Verlauf von wenigen Secunden explodiren und das Blech 5 bis 10 Secunden lang mit einer ganz schwach leuchtenden Flamme brennen. Ein 1 Mmtr. dickes Blech, welches im unpräparirten Zustande mit der Hand nicht zu biegen war, krümmt sich dennoch, als Kathode angewandt, während der Elektrolyse angesäuerten Wassers, ziemlich stark und erscheint nach erfolgtem Selbsterglühen in einem noch weit gekrümmteren Zustande; ja nach mehrmaligem Gebrauche dieser Art spaltet es sich in den meisten Fällen der ganzen Länge nach auf der schmalen Breitseite und zerklüftet endlich förmlich.

Da nach des Vfs. früheren Beobachtungen reiner absoluter Aether die Eigenschaft hat, den von einem mit Palladiumschwarz überzogenen Palladiumbleche absorbirten Wasserstoff in verhältnissmässig kurzer Zeit daraus gasförmig wieder in Freiheit treten zu lassen, so glaubte Vf. Anfangs, auf diese Weise ein einfaches Mittel entdeckt zu haben, den vom Palladium absorbirten Wasserstoff volumetrisch bestimmen zu können. Er hat indess jetzt gefunden, dass nur ein Theil dieses absorbirten Wasserstoffes, und zwar ziemlich stürmisch, in Glasbläschen sich entwickelt, dass diese Entwickelung nach und nach schwächer wird und schliesslich gänzlich aufhört, obwohl die Palladiumplatte noch eine ganz bedeutende Menge Wasserstoff in sich eingeschlossen enthält. Die bereits angesammelte Gasmenge nimmt, wenn man den Versuch in einem Messcylinder angestellt hat, im Laufe der Zeit an Volumen ab. Ob, was sehr wahrscheinlich ist, durch diese vom Aether erfolgte Aufnahme activen Wasserstoffes die Constitution des Aethers verändert, ob derselbe desoxydirt und demnach eine neue Verbindung gebildet werde, glaubte Vf. früherhin einstweilen dahin gestellt sein lassen zu müssen. Es hat in der That allen Anschein, als ob aus dem Aether theilweise Aethylen gebildet werde, welches bekanntlich in Aether etwas löslich ist. Er schliesst dies daraus, dass das aus einer feinen Oeffnung ausströmende, nach erfolgter Absorption rückständige Gas beim Anzünden mit einer intensiv gelblichweissen Flamme brennt, während doch bekanntlich reines Wasserstoffgas eine ungefärbte, kaum sichtbare Flamme bildet. Beladet man statt eines mit Palladiumschwarz überzogenen Palladiumbleches einen ganz blanken Streifen besagten Metalles mit elektrolytisch gewonnenem Wasserstoffe, so bemerkt man beim Einlegen desselben in Aether kein Entweichen von aufgenommenem Wasserstoffe. Im Besitze einer von Graham selbst geprägten und mit Wasserstoff geladenen kleinen, auf der Vorderseite mit dem Brustbilde der Königin Victoria und auf der Rückseite mit der Umschrift „Palladium-Hydrogenium" versehenen Palladiummünze, von welcher nur sehr wenige, vorzugsweise an seine näheren Freunde gelangte Exemplare vertheilt worden, konnte Vf. nicht unterlassen zu prüfen, ob nach zweijährigem Aufbewahren in seinem Portemonnaie dieselbe noch Wasserstoff enthalte und reducirende Eigenschaften wie früherhin zu erkennen geben werde. Weder beim Einlegen dieser Münze in eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium, noch in eine Auflösung von Kalinitrat liess sich, selbst nach einer Andauer von einer reichlichen Viertelstunde, das geringste Reductionsvermögen derselben mehr wahrnehmen, sie hatte sonach in Folge ihrer Aufbewahrung in freier Luft, resp. in einem Portemonnaie, ihren ganzen ursprünglichen Gehalt an Wasserstoff verloren. Da nun ein mit Palladiumschwarz überzogenes, gleichfalls mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech fast momentan, wie oben bereits erwähnt, den aufgenommenen Wasserstoff, unter starkem Erglühen, an die atmosphärische Luft abgiebt, so wollte Vf. nicht unversucht lassen, zu prüfen, ob sich der Wasserstoffgehalt eines solchen Palladiumbleches auf irgend eine Weise vor dem Zutritte der Luft geschützt, vielleicht in einer sauerstofffreien Flüssigkeit möchte erhalten, resp. aufbewahren

* Zu diesem Zwecke pflegte Vf. eine etwas conc. Lösung von Chlorpalladium zu benutzen, und um keinen unnöthigen Verlust an Palladium zu erleiden, als Anode, statt einer Palladiumplatte, eine dünne Platte Retortenkohle in Anwendung zu bringen.

lassen. Es ist dies vollkommen gelungen. Ein mit Palladiumschwarz bekleidetes und mit elektrolytisch gewonnenem Wasserstoffe stark geladenes Palladiumblech in von atmosphärischer Luft durch längeres Kochen befreites destillirtes Wasser oder in absoluten Alkohol oder Aether gebracht, entwickelt Anfangs in stürmisch aufsteigenden Gasbläschen seinen im Ueberschusse aufgenommenen Wasserstoff, die Gasentwickelung lässt in einiger Zeit immer mehr und mehr nach und schliesslich (etwa nach Verlauf von einer Viertel- oder halben Stunde) hört sie gänzlich auf. Bewahrt man nun ein solches, seines überschüssigen Wasserstoffes beraubtes Palladiumblech, vor dem Zutritte von atmosphärischer Luft geschützt, innerhalb einer dieser drei genannten Flüssigkeiten auf, so lassen sich mit demselben, nach des Vfs. neuesten Beobachtungen, sowohl alle die vorhin genannten Reductionserscheinungen mit einer Auflösung von Ferridcyankalium, Kalinitrat etc., als auch nach erfolgtem Abtrocknen und behendem Umwickeln desselben mit Schiesswolle, innerhalb 1 bis 2 Minuten das Erglühen und flammende Brennen des Bleches zu Wege bringen. Bis jetzt hat Vf. solche mit Wasserstoff beladene Palladiumbleche 3 Monate lang unter zuvor durch längeres Kochen von seinem Luftgehalte befreitem Wasser aufbewahrt und in ihrem erregten Zustande nach Ablauf dieser Zeit noch nicht die mindeste Abnahme wahrnehmen können. Er wird nunmehr fernerhin noch zu ermitteln sich angelegen sein lassen, ob diese Aufbewahrung besagter Palladiumbleche in den genannten Flüssigkeiten auf eine noch längere Zeitdauer, bezüglich der Bindung ihres aufgenommenen Wasserstoffgehaltes, sich bewährt. Jedenfalls ist diese letztere von ihm ermittelte Thatsache schon jetzt geeignet, einen Impuls zur Anstellung recht lehrreicher Vorlesungsversuche zu geben. (Pogg. Ann. Jubelbd. 150; vom Vf. mitgetheilt.)

D. Gernez, Ueber die Bedingung zur Entstehung des *oktaëdrischen Borax.* Der Borax bildet zwei verschiedene Hydrate, das eine mit 5 Aeq. in Oktaëdern krystallisirend und das andere mit 10 Aeq. in schiefen rhombischen Prismen krystallisirend. Wenn man Borax in Wasser löst und dabei seine Sättigungsgrenze etwas überschreitet, so bleibt die Lösung übersättigt und bewahrt ihren flüssigen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur, sobald man sie in einem Glasgefässe so aufbewahrt, dass sie vor Staub- und Krystallfermenten geschützt ist. Berührt man sie mit einem Bruchstücke eines prismatischen Boraxkrystalles, so scheidet sich der Ueberschuss des gelösten Salzes sogleich in prismatischen Krystallen aus. Wenn die Lösung sehr concentrirt ist (1,5 Salz auf 2 Wasser bei 12°) und unter völligem Abschluss von staubförmigem Borax aufbewahrt wird, so scheiden sich aus ihr allmälig oktaëdrische Krystalle aus, während die Lösung immer noch übersättigt bleibt und durch Berührung mit einem Boraxkrystall von 10HO prismatische Krystalle absondert. Die Bildung oktaëdrischer Krystalle, deren Menge von der Concentration der Flüssigkeit abhängt, erfolgt bei jeder Temperatur während der Abkühlung, selbst bei 8°; auch ist es ganz gleichgültig, ob man die Lösungen vorher mehrere Stunden oder nur wenige Minuten gekocht hat. Lässt man solche Lösungen im Vacuum langsam verdunsten, so scheidet sich schliesslich alles Salz in Form oktaëdrischer Krystalle aus. Dasselbe Resultat tritt ein, wenn man Borax in der Kälte in reichlichen Mengen Wassers löst, so dass kein Krystallstückchen ungelöst bleibt, und dann bei einer Temperatur von 10—12° im Vacuum langsam verdunsten lässt. Hieraus folgt, dass beide Formen des Borax bei niedrigerer Temperatur bestehen können. (C. r. **78.** 68.)

R. Schneider, Ueber *neue Schwefelsalze:* Schwefelkalium-Schwefelindium (Kalium-Indiumsulphid), Schwefelnatrium-Schwefelindium (Natrium-Indiumsulphid). (Pogg. Ann. Jubelbd. 158.)

Willm, Ueber die *Anwendung geschwefelter Bleiröhren zu Wasserleitungen.* Vf. berichtet über Versuche, welche er mit Bleiröhren angestellt hat, die nach dem Verfahren von Heine. Schwarz inwendig durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefelnatrium mit einer Schicht von Schwefelblei überzogen worden waren. Dieselben wurden gleichzeitig mit nicht geschwefelten Röhren der Einwirkung des Regenwassers, Schneewassers, destillirten Wassers und des in der Stadt (Paris) vertheilten Wassers ausgesetzt. Das durch die nicht geschwefelten Röhren gelaufene Wasser erwies sich schon am nächsten, resp. an einem der nächsten Tage bleihaltig, wogegen die geschwefelten Röhren an keines der genannten Wässer innerhalb 3 Monaten und bei Gegenwart von Luft eine Spur von Blei abgegeben hatten. Vf. betrachtet daher eine Schicht Schwefelblei als ein kräftiges Schutzmittel des Bleies gegen den Angriff verschiedener Wässer. (Bull. Soc. chim. Par. **20.** 529.)

Arm. Gautier, Reaction des *Chlorsilbers auf das Phosphordijodür.* Die Existenz des Phosphordijodürs und des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes, welchem Thenard die Formel PH_3 gegeben hat, liess vermuthen, dass unter günstigen Bedingungen vielleicht auch ein Phosphordichlorür PCl_2 entstehen könnte, welches dem Phosphordijodür PJ_2 entspräche. Um diese Vermuthung zu prüfen, liess Vf. ohne grosse Aussicht auf Erfolg Chlorsilber auf Phosphordijodür einwirken. 50 Grm. des letzteren wurden in einem Strome trockener Luft pulverisirt und mit 60 Grm. trockenen pulverförmigen Chlorsilbers gemischt. Diese Mengen entsprechen der hypothetischen Gleichung $3PJ_2 + 6AgCl = 3PCl_2 + 6AgJ$, doch so, dass das Chlorsilber in einem geringen Ueberschusse vorhanden ist. Die Reaction

beginnt bei gewöhnlicher Temperatur, und wenn man dann vorsichtig bis 100° erhitzt, so destillirt eine farblose Flüssigkeit über, welche nach der Rectification bei 76 und 78° siedet. Sie raucht an der Luft und ist nichts Anderes, als Phosphortrichlorür, was sich durch verschiedene Reactionen darthun liess. Erhitzt man den Ballon im Oelbade, so destilliren zwischen 280 und 300° ölige stark lichtbrechende Tropfen über, welche sich in den kälteren Theilen condensiren. Nach dem Erstarren lassen sie sich ebenfalls durch die gelindeste Reibung entzünden, während reichliche Dämpfe von Phosphorsäure entweichen. Man hat demnach nichts Anderes als gewöhnlichen Phosphor. Im Ballon bleibt Jodsilber gemengt mit überschüssigem Chlorür und einer Spur von amorphem Phosphor. Die Reaction verläuft also nach der folgenden Gleichung: $3PJ_3 + 6AgCl = 2PCl_3 + 6AgJ + P$. (C. r. **78**. 286.)

4. Organische Chemie.

Rud. Böttger, *Ueber das Verhalten der Uebermangansäure zu verschiedenen Stoffen,* insbesondere zu ätherischen Oelen und Steinkohlenleuchtgas. In einer der Sectionssitzungen für Chemie, zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Königsberg (im Jahr 1860) hat Vf. gelegentlich einer Mittheilung über neue Bereitungsweisen verschiedener mangansaurer und übermangansaurer Salze auch eines sehr auffallenden Verhaltens eines Gemisches von conc. Schwefelsäure und staubtrockenem übermangansaurem Kali zu verschiedenen Flüssigkeiten Erwähnung gethan. Da aber hierüber nur dürftige Auszüge und Bruchstücke, grösstentheils dem amtlichen Berichte jener Versammlung oder mündlichen Ueberlieferungen entnommen, in wissenschaftliche Journale übergegangen sind, so giebt Vf. eine etwas ausführlichere Mittheilung über diese von ihm gemachten Beobachtungen. Mengt man in einem Porcellanschälchen (mittels eines massiven Glasstabes) 2 Gewichtstheile vollkommen staubtrockenes feingepulvertes übermangansaures Kali mit ungefähr 2 bis 3 Gewichtstheilen conc. Schwefelsäure, so erhält man ein Gemisch, welches in Folge momentaner Entstehung und Zerlegung von Uebermangansäure in steter Zersetzung begriffen ist. Bekanntlich lässt sich Uebermangansäure im isolirten Zustande nicht darstellen und aufbewahren, weil dieselbe im Entstehungsmomente schnell in Sauerstoffgas und Mangansuperoxydhydrat zerfällt; aber aus diesem Grunde zeigt nun, nach des Vf. Beobachtungen, der hierbei im status nascendi auftretende Sauerstoff die allerenergischsten Oxydationswirkungen, und zwar in einem noch weit höheren Grade, als ein Gemisch von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Schon beim blossen Contact dieses Gemisches mit einer grossen Anzahl von Stoffen, insbesondere mit ätherischen Oelen, sieht man, bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur, nicht selten die heftigsten Explosionen, meist unter Entflammung der betreffenden Stoffe, eintreten und zwar besonders leicht, wenn man etwa 10—12 Tropfen solcher Oele in ein Schälchen bringt und sie dann mit so viel von genanntem Gemische berührt, als an dem einen Ende eines in dasselbe eingetauchten massiven Glasstabes hängen bleibt. Folgende Oele verursachen bei ihrer Berührung mit genanntem Gemisch Explosionen: Thymianöl, Muskatblüthenöl, rectificirtes Terpentinöl, Spiköl, Zimmtcassiaöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl. Mit folgenden Oelen erfolgt meist nur, besonders wenn ein wenig davon auf Fliesspapier getröpfelt und dann mit dem Gemisch berührt wird, eine Entzündung ohne Explosion (obwohl auch hin und wieder durch zur Zeit noch nicht ermittelte Umstände Explosionen eintreten können, weshalb diese Versuche stets nur mit der grössten Vorsicht anzustellen sind); Rosmarinöl, Lavendelöl, Gewürznelkenöl (unter schwachem Prasseln), Rosenöl, Geraniumöl, Gaultheriaöl, Kümmelöl, Cajeputöl, ätherisches Bittermandelöl, rectificirtes Steinöl. Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Chlorelayl, Schwefelkohlenstoff entzünden sich blitzschnell und ohne Explosion. Trockenes Fliesspapier fängt an zu glimmen unter Ausstossung von rothen Dämpfen; Baumwolle entzündet sich, Schiesswolle dagegen und Schiesspulver nicht. Reibt man staubtrockenes übermangansaures Kali mit trockener Gallussäure in einem Porcellanmörser zusammen, so erfolgt eine Entzündung unter Funkensprühen; mit Tannin erfolgt bei gleicher Behandlung eine Entzündung meist mit Flamme. Es ist dem Vf. selbst gelungen, das Steinkohlenleuchtgas mit dem mehrgenannten Gemische zu entzünden. Lässt man nämlich das Leuchtgas aus einer in eine feine Oeffnung ausmündenden, mit einem Kautschukrohre versehenen Glasröhre auf einige (in einem Porcellanschälchen befindliche) Gramme mehrerwähnten Gemisches strömen, so sieht man das Gas mit Blitzesschnelle sich entzünden. (Pogg. Ann. Jubelbd. 156; vom Vf. mitgetheilt.)

L. Henry, Ueber die *Diallylderivate.* Das *Dipropargyl* C_6H_6 ist achtwerthig. Es bildet ein Octobromid: *Dipropargyloctobromid,* $(C_6H_6)Br_8$, welches man erhält, wenn man das (früher beschriebene) flüssige Tetrabromid mit Brom behandelt. Dasselbe ist ein krystallinisches, körniges, blendendweisses Pulver; aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff setzt es sich bei freiwilliger Verdunstung in durchsichtigen und vollkommen deutlichen Krystallen ab, welche farblos, hart und zerbrechlich, geschmacklos, schwach nach Campher riechend sind und das Licht stark brechen. Die Krystalle schmelzen bei 140—141° und erstarren bei 130°; sie sind flüchtig.

Das *Tetrabromid des zweifach gebromten Diallyls* ($C_9H_9Br_3)Br_4$ entsteht leicht aus zweifach gebromtem Diallyl und Brom. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol durch Abkühlung als kleine perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 76—77°, löst sich sehr stark in Aether und Alkohol, besonders in der Wärme. Hieran knüpft Vf. einige Bemerkungen über die Beziehungen zwischen dem Diallyl, Dipropargyl und gewissen vielatomigen Säuren, namentlich der *Tricarballylsäure* und *Aconitsäure*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 20.)

N. Menschutkin, Ueber die *Constitution der Parabansäure* und Synthese ihrer Homologen. Das Studium der Parabansäure führt zu dem Schlusse, dass diese Verbindung eine einbasische Säure ist. Die Fähigkeit des parabans. Ammoniaks, in das isomere Oxaluramid überzugehen (C.-Bl. 1873, 422), eine Reaction, die nur im Uebergange des cyans. Ammoniaks in Harnstoff eine Analogie hat, macht die Elemente der Cyansäure in der Parabansäure wahrscheinlich. Die Parabansäure ist demnach Oximidcyansäure: $(C_2O_2)HN \cdot CNHO$. Dieser Schluss wird vollkommen bestätigt an der Dimethylparabansäure (Cholestrophan). Der Name ist unrichtig, der Körper ist den Reactionen nach als Methyläther der Methylparabansäure zu betrachten. Seine Constitution wird somit: $(C_2O_2)(CH_3)N \cdot CN(CH_3)O$. Die Constitution dieser Verbindungen wird endlich durch die Synthese dieser Körper aus Imiden und Cyansäure festgestellt. Zunächst wurde die Reaction mit Succinimid und Cyansäureäther vorgenommen. Die Einwirkung geht sehr leicht von Statten, die Reaction ist vollkommen glatt und von keinen Nebenproducten begleitet. Es wird der *Aethyläther der Succinimidcyansäure* (oder vielleicht kürzer, Succidcyansäure) gebildet: $(C_4H_4O_2)HN \cdot CN(C_2H_5)O$. Dieser Körper krystallisirt in grossen, dünnen Blättchen, sein Schmelzpunkt liegt bei 91—92°. Im Aeusseren ist der Körper der Dimethylparabansäure täuschend ähnlich, in den Reactionen, soweit untersucht, vollkommen entsprechend. (Ber. Chem. Ges. **7**. 25.)

H. Salkowski, Ueber *Nitrophenol* und *Dinitrobenzol*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 42.)

A. Behr u. **W. A. van Dorp,** Zur *Constitution des Anthracens*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 16.)

C. Graebe, Ueber *Synthese des Phenanthrens* aus Toluol. Vf. hat die Versuche Berthelot's, welcher beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre neben anderen Producten Anthracen erhielt, wiederholt und dieselben nur im Allgemeinen bestätigt. Er erhielt, wie Jener, Benzol und verändertes Toluol, Naphtalin dagegen nicht. Das Hauptproduct bestand, wie bei Berthelot, aus flüssigen, zwischen 270 und 280° siedenden Kohlenwasserstoffen, aus denen sich in der Kälte noch geringe Mengen von Krystallen ausschieden, die sich als Diphenyl erwiesen. Nach Oxydationsversuchen bestehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus einem oder wahrscheinlicher zwei Ditolylen. Benzyltoluol konnte Vf. bisher nicht nachweisen. — Dagegen fand er in dem zwischen 300 und 360° siedenden Antheile Phenanthren, dessen Gegenwart dadurch nachgewiesen wurde, dass er diese Fraction oxydirte und darauf mit Hülfe von saurem schwefligs. Natron Phenanthrenchinon erhielt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 48.)

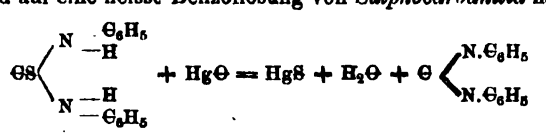
Peter Griess, Ueber die Einwirkung von *Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure*. Diese Säure wurde mit der etwa 10-fachen Menge Methylalkohol übergossen und darauf so viel sehr starke Kalilauge zugesetzt, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist. Wird nun die entstandene Lösung mit Jodmethyl, im Verhältniss von 6 Atomen desselben auf 1 Atom Diamidobenzoësäure, vermischt und darauf sich selbst überlassen, so bemerkt man alsbald eine mit beträchtlicher Wärmeentwickelung verbundene Einwirkung, und in Folge davon wird die Anfangs stark alkalische Reaction der Flüssigkeit in eine entschieden saure umgewandelt. Man fügt nun aufs Neue Kalilauge zu, und zwar auf einmal nicht mehr als halb soviel, als bereits verbraucht wurde, wartet wiederum das Eintreten der sauren Reaction ab und fährt dann in dieser Weise fort, bis schliesslich nach 24stündigem Stehen die alkalische Reaction der Flüssigkeit, auch selbst nach einem erneuten Zusatze von Jodmethyl, nicht wieder verschwindet. Wird nun von dem ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt und nach dem Abdestilliren des Methylalkohols der hinterbleibende Rückstand mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure versetzt, so erstarrt derselbe zu einer Masse weisser Krystalle. Nach vollständigem Erkalten bringt man die Krystalle auf ein Filter und befreit sie durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser von dem noch beigemengten Jodkalium. Die so erhaltene Verbindung besteht aus dem jodwasserstoffs. Salze der sechsfach methylirten Diamidobenzoësäure, jedoch in der Regel noch gemengt mit einer geringen Menge einer zweiten Jodverbindung, welch letztere sich leicht auf die Weise entfernen lässt, dass man das Gemisch wiederholt mit Alkohol auskocht, worin die jodwasserstoffs., sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure nur sehr wenig, die andere Verbindung aber leicht löslich ist. (Ueber diese zweite Jodverbinduug wird Vf. später berichten.) Durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd und Eindampfen der filtrirten wässerigen Lösung lässt sich die *sechsfach methylirte Diamidobenzoësäure*, $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2$, als eine aus zarten weissen Blättchen bestehende, sehr hygroskopische Krystallmasse abscheiden. Sie besitzt durchaus keine sauren Eigenschaften mehr, sondern verhält sich im Gegentheile wie eine stark alkalische Base. Es wurden dargestellt: das jodwasserstoffsaure, das salzsaure, das kohlensaure und das Platindoppelsalz. (Ber. Chem. Ges. **7**. 39.)

C. Graebe, Ueber das *Verhalten des Methyldiphenylamins gegen Hitze*. Dasselbe erlei-

det beim Erhitzen über 280° eine Zersetzung, die in erster Linie eine Elimination der Methylgruppe bewirkt. Ein Theil wird dadurch in Diphenylamin und bei gleichzeitiger Diphenylbildung innerhalb des Moleküls in Carbazol verwandelt. Ein zweiter, etwa ebenso grosser Theil, liefert in Folge einer tiefer eingreifenden Spaltung Benzol, Anilin und Cyanphenyl. Der Kohlenstoff der Methylgruppe entweicht zum Theil als Grubengas, zum Theil bildet er wohl die glänzende Kohle, die sich in der Röhre ausscheidet. Ob er im Cyanphenyl noch enthalten ist, lässt sich nicht entscheiden, da nach Hofmann's Versuchen aus Anilin unter denselben Umständen auch Cyanphenyl entsteht. Die reichliche Ausbeute an Cyanphenyl scheint aber dafür zu sprechen, dass das Methyldiphenylamin direct in Cyanphenyl, Benzol und freien Wasserstoff zerfällt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 49.)

C. Graebe, Ueber *Diphenylensulphid* und *Diphenylendisulphid*. Vf. hat die Versuche von Stenhouse (C.-Bl. 1870. 675) wiederholt und für den aus Phenylsulphid erhaltenen Körper nicht, wie jener, die Formel $C_{12}H_{10}S$, sondern $C_{13}H_8S$ erhalten. Er glaubt deshalb diesen Körper nicht als Paraphenylsulphid, sondern als Diphenylensulphid $(C_6H_4)_2S$ ansehen zu dürfen; er würde demnach dem Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2O$ entsprechen. Die durch Oxydation erhaltene Verbindung, welche Stenhouse als Parasulphobenzin, $C_{12}H_{10}SO_2$, bezeichnet, wäre gleichfalls ein Diphenylderivat $(C_6H_4)_2SO_2$, welches sich wahrscheinlich direct aus Sulphobenzid wird darstellen lassen. Bei Versuchen, Phenylsulphid nach der Methode von Kekulé und Szuch (C.-Bl. 1868. 44) durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenol darzustellen, erhielt Vf. in ziemlich reicher Menge die von diesen Chemikern erwähnten, aber nicht näher untersuchten Krystalle. Da eine weitere Mittheilung über dieselben nicht erschienen ist, hat Vf. dieselben der Analyse unterworfen. Aus derselben geht hervor, dass diese Verbindung wahrscheinlich mit der vorhergehenden in Berührung steht; er führt deshalb die von ihm erhaltenen Resultate hier an. Bei der Rectification des durch Einwirkung von Schwefelphosphor erhaltenen Productes geht zuletzt eine krystallinisch erstarrende Substanz über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol ist dieselbe leicht rein zu erhalten. Sie schmilzt bei 153°, siedet ungefähr bei 360°. In kaltem Alkohol löst sie sich sehr wenig, leichter in heissem. Conc. Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen mit intensiv violetter Farbe. Sie ist demnach mit dem Phenylensulphid von Stenhouse (Ann. Chem. Pharm. **149**. 252) identisch. Die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_8S_2$. (Ber. chem. Ges. **7**. 50.)

W. Veith, Ueber *Carbodiphenylimid*. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine heisse Benzollösung von *Sulphocarbanilid* nach



Seiner Bildung sowie seinen Reactionen nach erscheint der neue Körper isomer mit dem eigentlichen Diphenylcyanamid $CN-N\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$. Mit Wasser (1 Mol.) geht er durch Addition leicht in Diphenylharnstoff über und mit Anilin (1 Mol.) ebenso in *α-Triphenylguanidin;* mit Schwefelwasserstoff verwandelt er sich nur theilweise in *Sulphocarbanilid*, ein anderer Theil erleidet weitergehende Zersetzung, indem sich dabei Schwefelkohlenstoff und Anilin bildet. (Ber. Chem. Ges. **7**. 10.)

A. Michaelis, Ueber *aromatische Phosphorverbindungen*. 3. Mittheilung: Das *Anilin der Phosphorreihe (Phenylphosphin)*. Dieses wurde durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phosphenylchlorid erhalten, wodurch zunächst jodwasserstoffs. Phosphenyljodid nach

$$PCl_2C_6H_5 + 3HJ = PJ_2C_6H_5 . JH + 2HCl$$

entsteht. Aus diesem lässt sich nun auf dieselbe Weise, wie aus Jodphosphor Jodphosphonium entsteht, Phenylphosphin erhalten. Nach einigen vorläufigen Versuchen stellte sich heraus, dass sich hierzu besser absoluter Alkohol als Wasser eignete. Der Alkohol wurde allmälig aus einem Scheidetrichter zu dem mit Wasser gekühlten jodwasserstoffs. Phosphenyljodid hinzufliessen gelassen, bis die dunkle Farbe der entstandenen Lösung in eine schwach gelbe übergegangen war. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun im Wasserstoffstrome fractionirt. Zuerst ging Jodäthyl und Alkohol über, dann stieg das Termometer rasch und es begann nun eine milchige Flüssigkeit überzugehen, während der Rückstand in der Retorde in eine dicke zähe Flüssigkeit überging, welche beim stärkeren Erhitzen verkohlte. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von welchen die eine leichtere den Siedepunkt und die Eigenschaften des Benzols besass, während die untere eine furchtbar durchdringend riechende Flüssigkeit bildete. Dieselbe wurde nach einigen Rectificationen im Wasserstoffstrom in beinahe reinem Zustande erhalten. Eine Verbrennung und alle Eigenschaften zeigten, dass die Verbindung das gesuchte *Phenylphosphin* war. Dasselbe siedet im Wasserstoffstrom bei 160°, also niedriger, als das gewöhnliche Anilin. Es besitzt einen höchst durchdringenden, widerwärtigen Geruch, welcher so intensiv ist, dass man nur das dasselbe enthaltende Fläschchen einmal zu öffnen braucht, damit ein ziemlich

grosser Raum in allen seinen Theilen davon erfüllt wird. Längeres Arbeiten mit demselben bewirkt Kopfweh und Nasenbluten. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell unter Bildung von schön krystallinischem Phenylphosphinoxyd. Jede Spur des Phosphins, welche z. B. bei der Destillation im Kühler hängen geblieben, verwandelt sich in einigen Minuten in eine feste weisse Masse von Oxyd. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesst aber nicht an der Luft. Das Phenylphosphin ist schwerer wie Wasser und in Säuren, auch in concentrirten, nicht löslich. Dagegen bildet es mit trockener Jodwasserstoffsäure leicht Phenylphosphoniumjodid, $C_6H_5PH_3J$, eine weisse, krystallinische Masse, welche sich im Jodwasserstoffsäurestrome unzersetzt sublimiren lässt. Beim Uebergiessen mit Wasser wird diese unter Abscheidung von Phenylphosphin zersetzt. Das Verhalten von HCl und HBr zu Phenylphosphin ist noch nicht untersucht. Mit unterchlorigs. Salzen entsteht keine Färbung. (Ber. Chem. Ges. **7**. 6.)

7. Analytische Chemie.

Buisson u. Ferray, *Volumetrische Bestimmung des Wismuths.* Das Verfahren der Vff. gründet sich auf die vollständige Präcipitation des Wismuths durch Jodsäure aus einer essigs. Lösung. Das jods. Wismuthoxyd ist ein weisses wasserfreies Pulver von der Formel $BiO_3 + 3JO_5$, unlöslich in Wasser und Säuren, namentlich nimmt Essigsäure keine Spur davon auf. Obgleich das Verfahren auf alle Wismuth-Verbindungen anwendbar ist, so haben sich doch die Vff. desselben vorzugsweise bei dem häufig stark verunreinigten oder verfälschten Subnitrate bedient. Da das käufliche Magisterium Bismuthi nicht selten Oxychlorid enthält, so ist es von Wichtigkeit zu ermitteln, wie viel Subnitrat sich darin befindet. Diesen Zweck erreicht man durch Behandeln mit Essigsäure, worin sich das Subnitrat, aber nicht das Oxychlorid, löst; die essigs. Lösung erleidet durch Wasser keine Trübung. Zur Prüfung des Subnitrates auf seinen Gehalt an Oxyd löst man 0,5 Grm. in Salpetersäure, verdünnt mit ein wenig Wasser, setzt so lange kohlens. Natron hinzu, bis eine bleibende Trübung eintritt, u. übersättigt hierauf mit Essigs., wodurch die Trübung wieder verschwindet. (Bei Gegenwart von Oxychlorid entsteht natürlich keine völlige Klärung.) Nun erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, beseitigt etwa vorhandenes Oxychlorid u. Eisenoxyd durch Filtriren, fügt 25 C.-C. Jodsäure und so viel Wasser, dass Alles 250 C.-C. ausmacht, hinzu, schüttelt um, lässt absetzen und sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter. Zu 100 C.-C. des Filtrates setzt man verdünnte Schwefelsäure und Jodkalium, um die überschüssig angewandte Jodsäure zu zersetzen und das dabei frei werdende Jod wieder in Lösung zu bringen; das Ende dieser Reaction erkennt man daran, dass auf der Oberfläche der Flüssigkeit keine Jodpartikelchen mehr schwimmen. Der Process verläuft wie folgt:

$$JO_5 + 5KJ + 5SO_3 = 5(KO + SO_3) + 6J.$$

Nun lässt man in die Flüssigkeit aus einer in Zehntel-Cubikcentimtr. getheilten Bürette so lange unterschwefligs. Natronlösung laufen, bis sie ihre gelbe Farbe vollständig verloren hat. Die Differenz zwischen der Titration von Jodsäure allein und von solcher, welche ein bekanntes Gewicht reinen Wismuths gefällt hat, setzt in den Stand, den Gehalt des in der zur Prüfung angewandten Verbindung enthaltenen Wismuths zu ermitteln. Bei der Untersuchung des Subnitrates ziehen die Vff. vor, die gefundene Menge Metalloxyd, statt als Subnitrat, als Metall auszudrücken, weil dessen Zusammensetzung bekanntlich eine schwankende ist. Sie fanden bei ihren Versuchen darin 68,94 p. c. Wismuth. Blei und Baryt können, wenn sie zugegen sein sollten, als Sulphate bestimmt werden; Zinn und Antimon als Zinnoxyd und Antimonsäure nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass die Reagentien frei von Chloriden sein müssen, um die Bildung von basischem Chlorwismuthe zu verhüten; ferner, dass das Jodkalium kein jods. Salz enthalten darf. Die Jodkaliumlösung wird im gesättigten Zustande angewandt. Die titrirte Lösung der Jodsäure bereitet man durch Auflösen von 30 Grm. der krystallisirten Säure in 1 Lit. Wasser, und Bestimmung ihrer Stärke mittels reinen Wismuths; die Lösung des unterschwefligsauren Natrons hat die rechte Concentration, wenn man 30 oder 40 C.-C. davon bedarf, um das aus 10 C.-C. Jodsäurelösung frei gemachte Jod zu binden. (Monit. scient. **3**. 900; Pol. J. **211**. 401.)

E. Biltz, Ueber *Arzneimittelprüfungen:* Jodkalium. (Arch. Pharm. [3] **4**. 216.)

Champion und Pellet, Ueber die *Prüfung des käuflichen Glycerins.* 1. *Qualitatives Verfahren.* — Das mit seinem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Glycerin wird mit Bleiessig versetzt. Entsteht dadurch ein reichlicher u. sich bald ablagernder Niederschlag, so ist es so unrein, dass es zu verschiedenen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Nitroglycerin, nicht verwendet werden kann. Von solcher Beschaffenheit kommt meistens dasjenige rohe Glycerin vor, welches durch Behandlung der Fette mit Schwefelsäure erhalten worden ist. Seine Verunreinigungen rühren von der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette selbst oder deren etwaige fremdartige Materien bei hoher Temperatur (ca. 110° C.) her. Das bei der Verseifung mit Kalk gewonnene Glycerin kann auch ölsauren Kalk enthalten. Es

erleidet in diesem Falle durch oxalsaures Ammoniak eine Trübung. Die Farblosigkeit des Glycerins ist keineswegs ein ausschliessliches Merkmal seiner Reinheit. Seine Reaction gegen Lackmus und Curcuma muss neutral sein. Absichtlicher Zusatz von Glykose erweist sich durch Erwärmen mit alkalischer Kupfertartratlösung, wo im Falle der Fälschung eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul stattfindet.

2. *Quantitatives Verfahren.* Es umfasst die Bestimmung des Wassers, der fremden organischen Materie und des Kalkes. Die nachstehende Tabelle giebt Aufschluss, wie viel Wasser irgend ein Glycerin von einer gewissen Dichtigkeit bei + 15° C. enthält.

Gewicht eines Liters Glycerin	Grade des Baumé'schen Aräometers	Wassergehalt in 100	Gewicht eines Liters Glycerin	Grade des Baumé'schen Aräometers	Wassergehalt in 100
1264,0	31,2	0,0	1235,0	28,6	11,0
1262,5	31,0	0,5	1233,5	28,4	11,5
1261,2	30,9	1,0	1232,2	28,3	12,0
1260,0	30,8	1,5	1230,7	28,2	12,5
1258,5	30,7	2,0	1229,5	28,0	13,0
1257,2	30,6	2,5	1228,0	27,8	13,5
1256,0	30,4	3,0	1227,0	27,7	14,0
1254,5	30,3	3,5	1225,5	27,6	14,5
1253,3	30,2	4,0	1224,2	27,4	15,0
1252,0	30,1	4,5	1223,0	27,3	15,5
1250,5	30,0	5,0	1221,7	27,2	16,0
1249,0	29,9	5,5	1220,2	27,0	16,5
1248,0	29,8	6,0	1219,0	26,9	17,0
1246,5	29,7	6,5	1217,7	26,8	17,5
1245,5	29,6	7,0	1216,5	26,7	18,0
1244,0	29,5	7,5	1215,0	26,5	18,5
1242,7	29,3	8,0	1213,7	26,4	19,0
1241,2	29,2	8,5	1212,5	26,3	19,5
1240,0	29,0	9,0	1211,2	26,2	20,0
1239,0	28,9	9,5	1210,0	26,0	20,5
1237,5	28,8	10,0	1208,5	25,9	21,9
1236,2	28,7	10,5			

Zur Bestimmung der fremden organischen Materie versetzt man 50 Grm. Glycerin, welche vorher mit Wasser verdünnt worden sind, mit Bleiessig im Ueberschusse, sammelt den dadurch entstandenen Niederschlag auf einem tarirten Filter, wäscht, trocknet, wägt, glüht, behandelt den Glückrückstand mit Salpetersäure und fällt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem Gewichte des dadurch erhaltenen schwefelsauren Bleioxydes berechnet man das des Bleioxydes, und erfährt durch Abziehen des letzteren von dem Gewichte des Bleiessig-Niederschlages die Menge der fremden organischen Materie. Letztere beträgt selten über 1 bis $1^1/_2$ p. c. Der Kalk wird auf bekannte Weise mit oxalsaurem Ammoniak bestimmt. Der Bleiessig kann auch benutzt werden, rohes Glycerin im Grossen zu reinigen. Man braucht nur, nach der Ausfällung damit, das überflüssig vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Bei dem alsdann folgenden Verdunsten wird auch die anhängende Essigsäure ausgetrieben. (Monit. scient. durch Pol. Journ. **211.** 399.)

Cloëz, Ueber Bloch's *Fecülometer*, ein Instrument zur *Bestimmung des Gehaltes der Kartoffelstärke an wirklichem Stärkemehle.* Die Kartoffelstärke, welche in beständig wachsender Menge zur Fabrication von Dextrin und Traubenzucker verwendet wird, bietet von der an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten „fliessenden" Stärke, in welcher der Wassergehalt nur 16 p. c. ausmacht, bis zur „grünen" Stärke, welche ungefähr 50 p. c. Wasser enthält, verschiedene Grade der Wasserhaltigkeit dar. Die zwischen diesen beiden äussersten Punkten liegenden Grade der Wasserhaltigkeit sind nach dem Ansehen der Stärke oder durch Untersuchung derselben mit der Hand nur ziemlich schwer zu bestimmen; gleichwohl ist es sowohl für den Stärkemehlhändler, wie für den Dextrin- und Traubenzucker-Fabrikanten wichtig, den wirklichen Stärkemehlgehalt einer gegebenen Probe von Kartoffelstärke sicher und in einfacher Weise abschätzen zu können. N. Bloch, Kartoffelstärke- und Traubenzucker-Fabrikant in Tomblaine bei Nancy, hat nun ein Instrument, von ihm Fecülometer genannt, construirt, welches dazu bestimmt ist, den Grad der Wasserhaltigkeit der Kartoffelstärke, wenn nicht genau, doch wenigstens mit einer für die Bedürfnisse des Handels und der Industrie ausreichenden Annäherung anzugeben.

Das Bloch'sche Instrument bildet ein Glasrohr, welches aus zwei Theilen von verschiedener Weite besteht. Der untere Theil, 22 Ctmtr. lang und 16 Mmtr. weit, ist unten geschlossen; er dient dazu, die Kartoffelstärke aufzunehmen und den Titer derselben, d. h. ihren Gehalt an wirklichem Stärkemehle anzugeben, und ist zu diesem Zwecke mit einer Scala versehen. Der obere Theil des Instrumentes, welcher an die untere Röhre angelöthet ist, dient gewissermaassen als Trichter; er bildet einen Cylinder von 18 Ctmtr. Länge und 28 Mmtr. Weite, und ist oben mit einem Glasstöpsel verschlossen.

Bloch ging, um sein Instrument zu graduiren, davon aus, dass die reine, nicht durch die Wärme oder durch die Einwirkung von Säuren veränderte Kartoffelstärke, wenn sie mit überschüssigem Wasser zusammengebracht wird, sich mit einer gewissen Menge desselben verbindet, so dass nach Bloch eine Art Hydrat der Stärke entsteht, welches ein constantes Volumen einnimmt. Wenn man nämlich von einer Kartoffelstärke, deren Feuchtigkeitsgehalt man durch Austrocknen einer Probe derselben genau bestimmt hat, eine solche Menge abwiegt, dass sie 10 Grm. trocknes, d. h. wasserfreies Stärkemehl enthält, und dieselbe in einer graduirten Röhre mit gewöhnlichem Quell- oder Flusswasser zusammenbringt, so findet man nach Bloch, nachdem man sie eine gewisse Zeit lang hat ruhig stehen lassen, dass sie den Raum von 17,5 Cubikctmtr. oder genauer von 17,567 Cubikctmtr. einnimmt. Dies ist nun der Ausgangspunkt für die Graduation des Fecülometers. Die untere Röhre desselben muss ungefähr 20 C.-C. fassen; man misst in dieser Röhre genau 1 Vol. von 17,567 C.-C. ab und theilt das Stück der Röhre, welches von diesem Vol. eingenommen wird, von unten nach oben in 100 Thle. von gleichem Inhalte. Jeder der so gebildeten Theile entspricht offenbar einem Procente trocknem Stärkemehle.

Um eine Kartoffelstärke zu untersuchen, nimmt man eine Durchschnittsprobe derselben, wiegt 10 Grm. davon ab und bringt sie zusammen mit gewöhnlichem Wasser in das Fecülometer; man schüttelt tüchtig um, so dass die Stärke gut in dem Wasser vertheilt wird, und lässt dann an der Innenwand der oberen Röhre des Instrumentes einen schwachen Wasserstrahl hinablaufen, so dass auch die hier hängen gebliebenen Stärkekörner in die untere Röhre getrieben werden. Man stellt darauf das Instrument mit seinem Inhalte 1 bis 2 Stunden lang ruhig hin, bis die Stärke sich gut abgesetzt hat, und liest dann an der graduirten Röhre die Zahl von Abtheilungen, welche die Stärke einnimmt, ab. Diese Zahl giebt den Gehalt der untersuchten Kartoffelstärke an wirklichem Stärkemehle in Procenten an; ist sie z. B. 76, so heisst dies, dass 100 Kil. der Kartoffelstärke 76 Kil. Stärkemehl und 24 Kil. Wasser enthalten. Es ist dies die Grenzzusammensetzung einer kaufrechten Kartoffelstärke, die sich in der Hand nicht ballt (d. h. wohl: die Kartoffelstärke darf, wenn sie sich beim Drücken in der Hand nicht ballen soll, nicht mehr als 24 p. c. Wasser enthalten). Wenn die Kartoffelstärke verdorben ist, oder derselben andere Stoffe zugesetzt worden sind, so setzt sie sich nicht gehörig in der Röhre ab. Das Fecülometer kann also in diesem Falle nicht zur Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke dienen, zeigt aber wenigstens bestimmt an, dass dieselbe unrein oder verdorben ist.

Das Bloch'sche Fecülometer wird in den grossen Mittelpunkten der Kartoffelstärke-Production Frankreichs mit Erfolg angewendet. Die Verwaltung der Hauptniederlagen von Kartoffelstärke zu Epinal bedient sich desselben schon seit mehr als 10 Jahren, und der Geschäftsführer des Vereins für Kartoffelstärke-Fabrication daselbst rühmt es ebenfalls sehr. (Bull. Soc. d'Enc. **20.** 553; Pol. J. **211.** 397.)

Musculus, Ueber ein *Reagenspapier für Harnstoff.* Die rasche Umsetzung des Harnstoffes in kohlens. Ammoniak wird bekanntlich durch ein Ferment veranlasst, welches nach Pasteur und Van Tieghem Torulacen ist. Dieses entwickelt sich rasch in faulendem Harn und findet sich am Boden des Gefässes in Form kleiner Kügelchen von 0,0015 Mm. Durchmesser. Vf. versuchte dieses Ferment zu sammeln und bei gelinder Wärme zu trocknen, in der Hoffnung es zu conserviren und in Berührung mit Wasser dann wieder zu beleben. Der Versuch ist vollständig geglückt. Harn in voller alkalischer Gährung wurde durch Papier filtrirt. Anfangs lief die Flüssigkeit rasch, bald aber wurden die Poren des Papiers durch die kleinen Kügelchen des Fermentes verstopft, und die Filtration wurde äusserst langsam, ohne jedoch gänzlich aufzuhören. Man wusch das Filter mit destillirtem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der alkalischen Reaction und trocknete es bei 35—40°. Dieses so präparirte Papier ist ein sehr empfindliches Reagens auf Harnstoff. Selbst in sehr verdünnter Harnstofflösung bewirkt es nach 10—15 Minuten die Entstehung von kohlens. Ammoniak, dessen Gegenwart leicht zu constatiren ist. Wie lange es sich aufbewahren lässt, hat Vf. noch nicht feststellen können, aber nach einem Monat hatte es noch Nichts an seiner Wirksamkeit verloren. Bei mikroskopischer Untersuchung fand man innerhalb der Papiermasse zahlreiche Kügelchen, welche bei Berührung mit Wasser eine rasche Bewegung zeigten. Am bequemsten wird das Papier angewendet, wenn man es mit Curcuma färbt, bei gelinder Wärme trocknet und vor Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Taucht man es in eine Harnstofflösung, welche $^1/_{1000}$ oder auch nur $^1/_{10000}$ enthält, so entstehen schon nach einigen Minuten blaue Flecke, welche grösser und grösser werden und zuletzt das ganze Papier färben. Um hiermit Harnstoff in einer Flüssigkeit nachzuweisen,

muss man dieselbe vorher erst neutralisiren. Sind kohlens. Alkalien darin enthalten, so muss man eine hinreichende Menge Säure hinzusetzen, um die Dicarbonate zu zersetzen. Diese könnten einen Irrthum veranlassen, da sie das Curcumapapier anfänglich unverändert lassen, aber nach einiger Zeit, namentlich unter Einwirkung der Luft, braun färben. Die neutralen alkalischen Salze wirken auf das Ferment nicht störend ein; sie scheinen seine Wirkung im Gegentheile zu begünstigen. Auch Phenylsäure ist ohne Wirkung: Die Gährung geht in einer mit Phenylsäure gesättigten Flüssigkeit ganz ebenso von Statten, wie ohne diese. — Das beste Papier ist dasjenige, welches man erhält, wenn man den weissen Bodensatz des Harns abfiltrirt. Nach dem Trocknen entfernt man den grössten Theil der unlöslichen Salze, die auf dem Filter geblieben sind; ihre Gegenwart ist übrigens ohne Einfluss auf den Gang der Operation. Eiweisskörper werden durch das Ferment nicht verändert, wenigstens bringen sie keine alkalische Reaction in der kurzen Zeit hervor, welche der Harnstoff braucht, um in kohlens. Ammoniak überzugehen. Auch Harnstoff wird nicht angegriffen, da man ihn als harns. Ammoniak und harns. Natron in dem vergohrenen Harne findet. (C. r. **78**. 132.)

H. Kämmerer, Zur *chemischen Wasseruntersuchung*. Von dem Vf. darauf aufmerksam gemacht, dass in unser Referat (S. 185) aus der Quelle, die wir benutzten (Pol. Notizbl.), einige nicht von ihm herrührende Angaben übergegangen sind, geben wir hier zur Berichtigung die von dem Vf. empfohlenen Methoden zur Prüfung auf salpetrige Säure, Salpetersäure und Phosphorsäure nach dem uns eingesandten Originale nochmals wieder: Um salpetrige Säure nachzuweisen, werden in einem Kolben oder Cylinder am besten 500 Grm. Wasser mit 1 C.-C. concentrirtem Stärkekleister, einem Körnchen Jodkalium und einer Messerspitze Zinkstaub, der durch jedes grössere Droguengeschäft bezogen werden kann, und schliesslich mit verdünnter Essigsäure (1,04) bis zur starksauren Reaction versetzt. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt sofort eine Bläuung ein, deren Intensität der Menge der vorhandenen Säure entspricht. Die Anwendung einer anderen Säure als Essigsäure ist unzulässig, denn es könnte in vielen Fällen auch bei Abwesenheit von salpetriger Säure eine Bläuung entstehen, entweder durch Reduction freigewordener Salpetersäure durch im Wasser gelöste organische Substanzen zu salpetriger Säure oder durch gegenseitige Zersetzung von Salpetersäure und Salzsäure unter Bildung von Chlor. — Diese Prüfung auf salpetrige Säure muss immer der Prüfung auf Salpetersäure vorhergehen. Bliebe sie resultatlos, so kann dieselbe Menge Wassers durch einfachen Zusatz von Schwefelsäure auf Salpetersäure geprüft werden, ohne dass es nöthig wäre, andere Reagentien zuzusetzen. Ist Salpetersäure vorhanden, so tritt sogleich eine Bläuung der Stärke ein, aus deren Intensität auf den Salpetersäuregehalt weit leichter und sicherer geschlossen werden kann, als durch die subtile Brucinreaction. Ist bereits eine Reaction nach dem Zusatze von Essigsäure (s. o.) eingetreten, so kann man nach dem Zusatze von Schwefelsäure an der Verstärkung derselben das Vorhandensein von Salpetersäure erkennen. Uebrigens ist in salpetrigsäurehaltigem Wasser eo ipso stets auch Salpetersäure enthalten. — Zur Prüfung auf Phosphorsäure wird circa 1 C.-C. concentrirter Lösung von molybdänsaurem Ammoniak mit Salpetersäure so lange versetzt, bis der erst entstandene Niederschlag gelöst ist, und diese Lösung mit etwa 5 C.-C. des zu prüfenden Wassers versetzt. Stark mit thierischen Verwesungsproducten beladene Wässer geben beim Erwärmen sofort eine gelbe Färbung; nach dem Reiben der Gefässwände mit dem Glasstabe entsteht dann entweder sofort oder nach 24 Stunden ein Niederschlag. Man kann auch 500 Grm. des Wassers in einer Porcellanschale abdampfen, den Rückstand in Salpetersäure lösen und dieser Prüfung unterwerfen. Alle Wässer, in denen sich unter diesen Umständen Phosphorsäure nachweisen lässt, sind stark verunreinigt, denn von reinen Wässern bedarf man den Abdampfrückstand von 2—3 Litern, um die Molybdänreaction zu erhalten. (Deutscher Medicinalkal. von C. Martius 1874.)

T. L. Phipson, Ueber die *Bestimmung des Thalliums*. Um das Thallium zu bestimmen, muss man es als Oxydul haben; da aber beim gewöhnlichen Gange der quantitativen Analyse das Thallium als Oxyd erhalten wird, so entgeht es der Beobachtung, weil es mit dem Eisen entweder als Schwefelmetall oder als Oxyd oder als unlösliches basisches Salz ausgefällt wird. Zur sicheren Nachweisung und Bestimmung des Thalliums verfährt Vf. folgendermaassen: Das Mineral wird in Königswasser gelöst und aus der stark sauren und verdünnten Lösung nach geeigneter Behandlung werden durch Schwefelwasserstoff alle dadurch fällbaren Metalle abgeschieden. Die filtrirte Flüssigkeit wird sodann unter möglichstem Abschlusse der Luft zum Sieden erhitzt (um den Schwefelwasserstoff zu entfernen), mit einem Ueberschusse von kohlens. Natron erhitzt und rasch, so lange sie noch heiss ist, filtrirt. In dem Filtrate wird dann durch Schwefelammonium das Thallium vollständig als Schwefelthallium ausgefällt. (C. r. **78**. 563.)

Mayençon u. Bergeret, Ueber den *Nachweis eines Bleigehaltes im Wasser*. Bis jetzt hat man den Schwefelwasserstoff in der Regel als ein sehr empfindliches Reagens auch für Blei im Wasser angesehen. Aus den Versuchen des Vf. dagegen ergiebt sich, dass Schwefelblei in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser sowie in den natürlichen weichen

Wässern etwas löslich ist. Wenn man in Wasser, welches ein Bleisalz enthält, überschüssigen Schwefelwasserstoff einleitet und filtrirt, so bleibt nicht alles Blei auf dem Filter, sondern das klare Filtrat enthält noch einen bestimmten Antheil davon. Man überzeugt sich hiervon, indem man einen elektrischen Strom durch die Flüssigkeit leitet, wobei sich die negative Platinelektrode sofort mit einem Bleiniederschlage bedeckt. Die Natur dieses Ueberzuges wird mit Evidenz erkannt, wenn man folgendermassen verfährt: Die überzogene Platinelektrode wird einige Secunden in eine Atmosphäre von Chlorgas gebracht, wodurch sich das Blei in Chlorblei verwandelt; man beseitigt dieses durch eine leichte Reibung und bringt einen Theil auf ein Stück weissen, ungeleimten, mit einer sehr verdünnten Jodkaliumlösung getränkten Papieres, wodurch sofort ein gelber Fleck von Jodblei entsteht; einen anderen Theil des Chlorbleies bringt man auf weisses Papier und leitet etwas Schwefelwasserstoff darüber, worauf sofort starke Bräunung eintritt. In der Meinung, das Schwefelblei könnte sich während der Filtration oxydirt haben, nahmen die Vff. Bleiglanzkrystalle, verwandelten dieselben in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver und bedeckten dasselbe in einem Kölbchen mit Wasser aus der Loire. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit mit dem elektrischen Strome geprüft und bleihaltig gefunden. Diese Versuche gaben bei mehrmaliger Wiederholung immer dasselbe Resultat und die Vff. schliessen deshalb, dass sowohl das künstlich dargestellte wie auch das natürliche Schwefelblei in Wasser nicht vollkommen unlöslich sind, und dass deshalb der Schwefelwasserstoff nicht geeignet ist, um sehr geringe Mengen von Blei in einem Wasser zu bestimmen. Ferner ergaben die Versuche, dass die sogen. weichen Flusswässer, welche immer mehr oder weniger Kalk oder Gyps enthalten, metallisches Blei lösen, dass auch künstlich dargestellte kalk- oder gypshaltige Wässer dieselbe Wirkung, wenn auch mit geringerer Intensität ausüben; dass das Wasser von Saint-Etienne in Privathäusern sowohl wie in öffentlichen Etablissements, in Strassen etc. bleihaltig ist; dass das Blei in so geringer Menge dagegen für den öffentlichen Gesundheitszustand vollkommen ungefährlich ist, wie ja durch den langjährigen Gebrauch hinreichend als erwiesen betrachtet werden kann; endlich scheint auch festzustehen, dass das Blei in sehr geringer Menge durch die Verdauungswege nicht in den Organismus eintritt. Doch ist dies ein Punkt, den die Vff. noch durch weiter fortzusetzende Versuche bestätigen wollen. (C. r. **78**. 484.)

8. Technische Chemie.

Rob. Hasenclever, Ueber *Deacon's Chlorbereitung.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 2.)

P. Pfund, Theorie und Praxis der *Schnellessigfabrication.* (Forts. u. Schluss). (Pol. Journ. **211**. 367.)

A. Kielmeyer, Die *Colorie der Wolle und Baumwolle*, ihre Droguen und Maschinen auf der Wiener Weltausstellung 1873. (Forts. und Schluss.) (Pol. Journ. **211**. 378.)

Laffitte, Anwendungsweise des *Gummis zum Appretiren.* (Pol. J. **211**. 404.)

T. Wills, Ueber einige neue *Fabricationsprocesse von Gas* für Beleuchtungszwecke. (Pol. J. **211**. 355.)

E. Croissant u. **L. Bretonnière,** Ueber neue *färbende Materien.* (Pol. J. **211**. 404.)

W. B. Woodbury, Ein *neues photographisches Druckverfahren.* Auf photographischem Wege gravirte, zum Kupferdrucke geeignete Platten lassen sich in folgender Weise herstellen. Eine dünne gut polirte Zink- oder Stahlplatte wird mit der beim Staubfarben-Verfahren gebräuchlichen Lösung von Gummi, Glukose und doppeltchroms. Ammon überzogen und rasch getrocknet. Bevor die Platte kalt geworden, wird sie im Copirrahmen unter einem Diapositive belichtet. Sodann wird sie angehaucht, damit sie ein wenig Feuchtigkeit annimmt. Vf. hat hartes Pulver von Glas, Smirgel etc. in drei verschiedenen Graden von Feinheit zur Hand. Dies wird auf die Platte gestäubt, oder mit einem weichen Pinsel aufgetragen. Nr. 1 ist das gröbste und wird zuerst gebraucht; Nr. 2 ist feiner und Nr. 3 ist das allerfeinste. Die verschiedenen Grade von Feinheit erhält man durch Sieben durch Musselin von verschiedener Feinheit. Nachdem man das Pulver Nr. 1 aufgetragen, staubt man nach einiger Zeit das mittelfeine Pulver Nr. 2 auf; dies setzt sich an die Halbtöne, während die zartesten Töne, welche durch das Licht ihre Klebrigkeit fast verloren haben, mit Nr. 3 behandelt werden. Die Platte wird nunmehr gut abgestäubt und dem Lichte ausgesetzt, wodurch das Bild gehärtet wird. Von jetzt ab wird sie ganz ebenso behandelt, wie in des Vfs. Photoreliefverfahren das Gelatinerelief; nämlich sie wird in der hydraulischen Presse in weiches Metall gepresst, elektrotypirt und acierirt oder mit Stahl überzogen. Die dunkelsten Partien des Bildes haben ein grobes, die Halbtöne ein mittleres u. die zartesten Schattirungen ein feines Korn, wie man es zum Kupferdrucke braucht. Vf. erwähnt noch, dass das gegenwärtig bei Goupil in Paris von Rousselon angewendete Gravirverfahren, welches als französische Erfindung hingestellt wird, ebenfalls von ihm herrührt. Man weiss, dass gewisse Farbstoffe bei ihrer Verwendung im Kohledrucke ein höchst störendes Korn geben. Wenn man von einer solchen körnigen Platte durch hydraulischen Druck einen Abdruck in weichem Metalle macht, erhält man ebenfalls eine Korn-

platte, und diese Idee ist es, die der Vf. an Rousselon mitgetheilt und die dieser mit den ihm zu Gebote stehenden ungeheuren Mitteln der Firma Goupil erfolgreich ins Werk gesetzt hat. (Phot. Arch. **15**. 25.)

R. Weinling, Ueber E. de Haen's Verfahren der *Reinigung des zum Speisen der Dampfkessel bestimmten Wassers*. Vf. spricht sich über dieses bereits früher (C.-Bl. 1873. 458) mitgetheilte Verfahren sehr günstig aus. (Pol. C.-Bl. **28**. 199.) **Rühlmann** berichtet ebenfalls günstig über die Methode zur *Beseitigung des Kesselsteines*. Die Anwendung des Verfahrens erweitert sich für Eisenbahn-Locomotiv- wie für stationäre Dampfkessel immer mehr. Die für letztere Gattung Kessel grossartigste Verwendung wird nächstens in der Krupp'schen Gusstahlfabrik zu Essen in Gang kommen, indem hier für sämmtliche vorhandene im Betrieb befindliche oder in Aufstellung begriffene 310 Dampfkessel das Speisewasser nach de Haen's Verfahren gereinigt werden soll, wozu man pro Jahr ca. 6000 Ctr. Chlorbarium bedürfen wird. (Der Centner Chlorbarium wird von de Haen in List vor Hannover zu 4 Thlr. geliefert.) Von den bezeichneten Kesseln gehören 45 den Meyn'schen Patentkesseln (der Carlshütte bei Rendsburg) an und steht die Verwendung weiterer 8 bei den Hohöfen in Aussicht. Mit Anwendung des de Haën'schen Wasserreinigungsverfahrens scheinen überhaupt die Röhrendampfkessel wieder zur Geltung zu kommen und zwar gilt dies insbesondere von den Piedboeuf'schen Kesseln mit Feuerröhren als auch von den erwähnten Meyn'schen Kesseln mit Wasser- und Feuerröhren. (D. Ind.-Z. 1874. 96.)

Ueber eine Regelmässigkeit bei der Diffusion von Salzen,

von

Robert Sachsse.

Die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Salze aus ihrer Lösung in Wasser diffundiren, ist bekanntlich eine sehr verschiedene, wie man namentlich aus den zahlreichen Versuchen Graham's* über diesen Gegenstand weiss. Zweck der folgenden Zeilen ist es nun, auf einige Regelmässigkeiten aufmerksam zu machen, die sich herausstellen, wenn man die Resultate Graham's in gewisser Weise umrechnet. Bei diesen Betrachtungen beschränke ich mich hauptsächlich auf die krystallwasserfreien Salze, weil bei wasserhaltigen, namentlich solchen, die in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser sich verbinden können, die Grösse des gelösten Moleküls häufig zweifelhaft ist. Ebenso bleiben alle solche Salze (saure Salze, Doppelsalze) ausgeschlossen, bei welchen nachweisbar während der Diffusion eine Zersetzung erfolgt.

Die erwähnte Umrechnung der Resultate Graham's, welche nöthig ist, um die in Rede stehenden Regelmässigkeiten hervortreten zu lassen, besteht ganz einfach darin, dass man das Diffusionsproduct** eines beliebigen Salzes einer Versuchsreihe gleich dem Moleculargewichte setzt, und die Diffusionsproducte der übrigen Salze derselben Versuchsreihe in demselben Verhältnisse umrechnet. Dividirt man dann in die so erhaltenen Zahlen mit den betreffenden Moleculargewichten, so erhält man die Anzahl der Moleküle des Salzes, welche dem Diffusionsproducte entsprechen.

1. Versuchsreihe (Graham) Diffusionszeit 27 Tage. Spec. Gew. der diffundirenden Salzlösung 1,2. I. Moleculargewichte, II. Diffusionsproducte in Grains, III. Diffusionsproducte, wenn man das höchste Diffusionsproduct gleich dem Molekülgewichte des betreffenden Salzes setzt, also KaCl, 320,3 = 74,6 und die Diffusionsproducte der übrigen Salze in demselben Verhältnisse verkleinert. IV. Anzahl der Moleküle, welche diesen Diffusionsproducten entsprechen, um Bruchtheile zu vermeiden, mit 100 multiplicirt.

---

* Vergl. namentlich Ann. der Chem. u. Pharm. **77**. S. 56 und 129.

** Hierunter versteht Graham die aus der ursprünglichen Lösung in das umgebende Wasser übergegangene Gewichtsmenge Salz.

	I.	II.	III.	IV.
NaCl	58,5	269,8	62,8	107
KaCl	74,6	320,3	74,6	100
$NNaO_3$	85	260,2	60,6	71
$SMgO_4 + 7H_2O$	246	95,87	22,3	9
$SCuO_4 + 5H_2O$	249,4	77,47	18,0	7

2. Versuchsreihe (GRAHAM) Diffusionszeit 8 Tage. Temp. 15,5—17°C. Die diffundirende Flüssigkeit enthält auf 100 Gewichtsthle. Wasser 20 Thle. wasserfreies Salz bez. Rohzucker. I. u. II. wie oben. III. Diffusionsproducte, wenn das Diffusionsproduct des NaCl 58,5 gleich dem Molekülgew. 58,5 gesetzt wird. IV. Anzahl der entsprechenden Moleküle, mit 100 multiplicirt.

	I.	II.	III.	IV.
NaCl	58,5	58,5	58,5	100
$NNaO_3$	85	51,56	51,56	60
$SMgO_4 + 7H_2O$	246	27,42	27,42	11
$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	26,74	26,74	7

3. Versuchsreihe (GRAHAM) Diffusionszeit 8 Tage. Temp. 15,3° C. Die diffundirende Salzlösung enthält auf 100 Gewthle. Wasser 10 Thle. Salz. I. und II. wie früher. III. Diffusionsproducte, wenn das des Chlorammoniums 40,2 gleich dem Molekülgew. 53,5 gesetzt wird. IV. Anzahl der entsprechenden Moleküle mit 100 multiplicirt.

	I.	II.	III.	IV.
$H_4N.Cl$	53,5	40,20	53,5	100
NaCl	58,5	32,25	42,9	73
KaCl	74,6	40,15	53,4	71
$N(H_4N)O_3$	80	35,5	47,0	59
$NNaO_3$	85	30,7	40,8	48
$NKaO_3$	101,1	35,55	47,3	47
KaJ	166,1	37,0	49,2	30

4. Versuchsreihe (GRAHAM) Diffusionszeit 7 Tage. Temp. 18°C. Die diffundirende Lösung enthält auf 100 Gewthle. Wasser 6,66 Gewthle. Salz. I und II wie früher. III. Diffusionsproducte, wenn das Diffusionsproduct des essigsauren Kalis 16,48 gleich dem Molekülgew. 98,1 gesetzt wird. IV. Anzahl der entsprechenden Moleküle, mit 100 multiplicirt.

	I.	II.	III.	IV.
$H_4N.Cl$	53,5	24,30	146,5	274
KaCl	74,6	24,87	148.0	200
$N(H_4N)O_3$	80	22,74	135,4	170
$NKaO_3$	101,1	22,37	133,2	132
$ClKaO_3$	122,6	20,78	123,7	101
$C_2H_3KaO_2$	98,1	16,48	98,1	100
$S(H_4N)_2O_4$	132	16,79	99,9	75
CKa_2O_3	138,2	16,67	99,2	72
SKa_2O_4	174,2	17,17	102,2	58
$CrKa_2O_4$	194,4	17,60	104,7	54

Diese Beispiele mögen genügen. Vergleicht man nun die Columnen I. und IV. aller Versuchsreihen mit einander, so stellt sich die Regel heraus, dass mit dem Wachsen des Moleculargw. die Anzahl der aus einer Salzlösung diffundirenden Moleküle fällt. Eine Ausnahme von dieser Regel macht unter allen Salzen nur das essigsaure Kali (4. Reihe), von welchem bei einem Moleculargew. von 98,1 nur 100 Mol.

diffundiren, während unter denselben Umständen von dem chlorsauren Kali mit dem Moleculargew. 122,6 101 Mol. diffundiren.

Ist die Anzahl der aus den Lösungen zweier verschiedener Salze diffundirenden Moleküle streng genommen indirect proportional ihren Moleculargewichten, so sind die diffundirenden Gewichtsmengen beider Salze gleich. Dies trifft bekanntlich in den meisten Fällen nicht zu. Verschiedene Salze lassen unter denselben Umständen oft ganz verschiedene Gewichtsmengen diffundiren. Indess hat GRAHAM auf einige Gruppen von Salzen aufmerksam gemacht, aus deren Lösungen gleiche Gewichtsmengen von Salz übergehen. Diese Salze sind $H_4N.Cl$ und KaCl; $N(H_4N)O_3$ und $NKaO_3$. Bei ihnen ist also $a\ m = a_1\ m_1$, wo a u. a_1 die Anzahl diffundirter Moleküle und m und m_1 die betreffenden Moleculargewichte sind. Endlich diffundiren, wie GRAHAM bemerkt, auch aus Lösungen von SKa_2O_4, $S(H_4N)_2O_4$ und $CrKa_2O_4$ wenn auch nicht ganz gleiche, so doch sehr nahe kommende Gewichtsmengen. Es fragt sich nun, haben diese gleichmässig diffundirenden Salze, bei denen also die Anzahl der diffundirenden Moleküle genau indirect proportional ist, mit den Moleculargewichten je eine Eigenschaft gemeinsam, von welcher man einen bestimmenden Einfluss auf die Diffusionsfähigkeit erwarten könnte. Dass es der Isomorphismus nicht allein ist, welchen die Glieder jeder Gruppe untereinander zeigen, geht, wie GRAHAM bereits hervorgehoben hat, ohne Weiteres aus einem Vergleiche zwischen KaJ, NaCl, KaCl und $H_4N\,Cl$ hervor, welche trotz ihres Isomorphismus ganz abweichende Gewichtsmengen diffundiren lassen. Ebenso wenig scheint die Löslichkeit eines Salzes einen bestimmenden Einfluss auf seine Diffusionsfähigkeit zu haben. $NKaO_3$ und $N(H_4N)O_3$, beide, wenigstens bei den Versuchstemperaturen in ihrer Löslichkeit ausserordentlich verschieden, zeigen trotzdem gleiche Diffusionsfähigkeit.

Dagegen haben die Glieder der genannten drei Gruppen untereinander eine Uebereinstimmung in dem Molecularvolumen, welche namentlich bei den beiden ersten Gruppen eine sehr nahe zu nennen ist. Die folgende Tabelle giebt darüber Aufschluss:

	Moleculargew.	Spec. Gew.	Molecularvol.
KaCl	74,6	1,996 [1]	37,3
H_4NCl	53,5	1,535 [2]	34,8
$N(H_4N)O_3$	80	1,741 [3]	45,9
$NKaO_3$	101,1	2,110 [4]	47,9
$CrKa_2O_4$	194,4	2,702 [5]	71,2
$S(H_4N)_2O_4$	132,	1,767 [6]	74,7
SKa_2O_4	174,2	2,656 [7]	65,6

[1] Mittelzahl aus 1,995 SCHIFF; 1,998 SCHRÖDER; 1,994 FILHOL. [2] desgl. aus 1,533 JOULE und PLAYFAIR; 1,522 SCHIFF; 1,550 BUIGNET. [3] desgl. aus 1,791 SCHRÖDER; 1,709 SCHIFF; 1,723 BUIGNET. [4] desgl. aus 2,132 GRASSI; 2,108 JOULE u. PLAYFAIR; 2,086 SCHRÖDER; 2,100 SCHIFF; 2,126 BUIGNET; 2,110 KOPP. [5] desgl. aus 2,705 KOPP; 2,711—2,723 JOULE u. PLAYFAIR; 2,691 SCHIFF. [6] desgl. aus 1,761 JOULE und PLAYFAIR; 1,770 KOPP; 1,771 SCHRÖDER. [7] desgl. aus 2,656 JOULE und PLAYFAIR; 2,653 SCHIFF; 2,658 SCHRÖDER.

Bei isomorphen Salzen mit nahezu gleichem Molecularvolumen ist also die Anzahl der aus ihren Lösungen unter denselben Umständen diffundirenden Salzmoleküle indirect proportional ihren Moleculargewichten, d. h. also die diffundirenden Gewichtsmengen beider Salze sind einander gleich. Die durch den Zusatz „isomorph" eingeführte Beschränkung ist nothwendig, wie das Beispiel des rhomboëdrisch krystallisirenden salpetersauren Natrons zeigt, welches dasselbe Molecularvolumen (37,9) wie das Chlorkalium (37,3) hat, trotzdem aber eine von dem letzteren ganz verschiedene Diffusionsfähigkeit zeigt. (Vom Verf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Entwurf einer neuen Eismaschine (vorläufige Mittheilung), von M. Ballo. Alle gegenwärtigen Eismaschinen können hinsichtlich der Principien, auf welchen sie beruhen, in zwei grosse Classen eingetheilt werden: 1. in solche, welche auf der Verdampfung einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, ohne Wärmezufuhr von aussen, beruhen; und 2. solche, welche zur Kälteerzeugung die Temperaturerniedrigung stark comprimirter Gase bei ihrer Ausdehnung benutzen. Jene Maschinen, die als Kältequelle die Temperaturerniedrigung anwenden, welche beim Lösen gewisser Salze in Wasser eintritt, haben bisher keine practische Bedeutung erlangt. Aber auch die verschiedenen, auf den oben angedeuteten Principien beruhenden Maschinen, welche in erster Linie hinsichtlich der Qualität der angewendeten Flüssigkeit und also auch der damit verbundenen verschiedenen Einrichtung sich von einander unterscheiden, sind bisher nicht zu jener practischen Bedeutung gelangt, zu welcher sie ihrem Zwecke nach ohne Zweifel berufen sind. Die gegenwärtigen Systeme consumiren zu viel Kraft und erfordern eine genaue u. solide Ausführung, weil sie entweder unter hohem Drucke, oder in luftleerem Raume arbeiten. Dieses zu vermeiden, ist für die künstliche Erzeugung eines Artikels, welcher zu den billigsten Naturproducten, und nur Fracht- u. Aufbewahrungskosten beanspruchend, zu den gefährlichsten Concurrenzartikeln gehört, von grösster Wichtigkeit.

Schon seit längerer Zeit ist Vf. bemüht, einem anderen, längst bekannten Principe zur Grundlage einer neuen Eismaschine zu verhelfen, nämlich als Kältequelle die im raschen Luftstrome verdampfenden leicht flüchtigen Flüssigkeiten (Aether, Schwefelkohlenstoff) zu benutzen. Die endgültige Beendigung der Versuche scheiterte jedoch an dem totalen Misslingen der angefertigten Modelle, und er sieht sich gezwungen, diese in mehreren Ländern patentirte Erfindung im Interesse der Sache zur vorläufigen Kenntniss der Interessenten zu bringen. — Zur Erzeugung des Luftstromes benutzte Vf. die Babo'sche Mostpeitsche, welche es ermöglicht, mit geringstem Luftquantum möglichst grosse Mengen Flüssigkeit zu verdampfen. Mit einer dreiarmigen Peitsche, deren jeder Arm $2^1/_2$ Zoll lang war, vermochte er in dem Zeitraume von $^1/_2$ Stunde ca. $^1/_2$ Kilogrm. Schwefelkohlenstoff zu verdampfen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle betrug ca. 300 pro Minute. Der mittels Blasebalg oder Ventilator erzeugte Luftstrom konnte bei gleichem Luftquantum nicht denselben Effect hervorbringen, weil sich derselbe durch kein Mittel in der Flüssigkeit so vollkommen vertheilen lässt wie mit Hülfe der Peitsche. Die Luftblasen treten sozusagen mit Dämpfen gesättigt aus der Flüssigkeit empor und werden nun in einen anderen Theil des Apparates behufs Condensation der Dämpfe geleitet. Die Condensation des mit Luft gemischten Dampfes bietet aber einige Schwierigkeit, auch nur schon deswegen, weil die condensirte Flüssigkeit in dem Luftstrome, welcher auch in dem Condensator herrscht, wieder leicht verdampft und deshalb demselben rasch entzogen werden muss. Dies macht die Construction eigenthümlicher Condensatoren nothwendig. Die Luft tritt aus dem Condensator wieder in das Rohr der Peitsche und macht nun denselben Weg und Dienst ununterbrochen fort, während die condensirte Flüssigkeit wieder in den Generator zurückgeleitet wird. Die Condensation des Dampfes erfolgt leichter, wenn man die Luft beim Beginne der Arbeit aus dem Apparate zum Theil durch den Dampfstrom austreibt. Die im Generator erzeugte Kälte kann unmittelbar zur Erzeugung von Eis, Abkühlung eines Luftstromes, zum Kühlen heisser Flüssigkeiten etc. benutzt werden. Der Apparat arbeitet nicht im luftleeren Raume u. auch bei nur sehr geringem Drucke, und kann demnach aus ganz leichtem Bleche verfertigt werden. Der Betrieb beansprucht eine sehr geringe Kraft, ist einfach und gefahrlos. Es ist die Möglichkeit vorhanden, eine beliebige Anzahl beliebig grosser Apparate zugleich in Betrieb zu setzen. Es ist möglich, Apparate mit doppelter Peitsche und zugleich mehreren Peitschen, sowie in Verbindung mit Ventilatoren in Betrieb zu setzen, und deshalb die Wirksamkeit eines Apparates zu vervielfältigen. Die Abnutzungskosten sind sehr gering, weil sie sich beinahe nur auf den Motor und die zwei Stopfbüchsen der Peitsche beschränken. Die Regulirung der Temperatur, bei welcher man arbeiten will, ist gänzlich in unserer Macht. Der Generator braucht bei grossen Maschinen nicht ganz mit Schwefelkohlenstoff, sondern zur Hälfte mit diesem (so weit, dass die Peitsche noch in denselben taucht), zur anderen Hälfte aber mit Kochsalzlösung gefüllt zu werden. Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass dieses Princip auch anderweitige Verwendung finden dürfte. So z. B. könnte es bei der Raffination des rohen Petroleums, um die leichtflüchtigsten Bestandtheile desselben mit Hülfe der Peitsche wegzujagen, mit Vortheil benutzt werden. Die Feuergefährlichkeit derartiger Fabriken würde dann zum grossen Theile beseitigt sein. (Pol. J. 211 344.)

Berichtigungen (1874):

S. 5 Zeile 3 v. o. st. Schmidt l. Schmitt.
S. 66 Zeile 13 v. o. st. moleculare l. monoculare.
S. 71 Zeile 4 v. o. st. Rinz l. Binz.
S. 104 Zeile 8 v. u. st. 3 l. 4.
S. 121 Zeile 11 v. u. st. Denath l. Donath.
S. 139 Zeile 2 v. o. st. Ziegelmehles l. Ziegellehmes.
S. 186 Zeile 25 v. o. st. Kaliumborat l. Kaliumchromat.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 16. **Chemisches** 22. April 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Der „Kampf um's Dasein" unter den Molekülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik, von L. Pfaundler.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Bosscha, Ueber die *spec. Wärme des Wassers* bei verschiedenen Temperaturen, nach Regnault's Versuchen. (Pogg. Ann. Jubelbd. 550.)

A. Töpler, Ueber die *Herstellung voraus bestimmter periodischer Luftbewegungen mit der Sirene.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 498.)

J. Cl. Maxwell, Ueber *Moleküle.* (Philos. Magaz. [4] **46.** 453.)

W. F. Barrett, Ueber gewisse *moleculare Veränderungen.* (Philos. Magaz. [4] **46.** 472.)

Ph. Jolly, Ueber die *Ausdehnungs-Coëfficienten einiger Gase* und über Luftthermometer. Vf. stellte folgende Ausdehnungscoëfficienten fest:

Wasserstoff	0,0036562	Atm. Luft	0,0036695	Kohlensäure	0,0037060
Stickstoff	0,0036677	Sauerstoff	0,0036743	Stickoxydul	0,0037067.

Es zeigt sich hierbei, wie längst bekannt, dass die coërciblen Gase grössere Ausdehnungscoëfficienten besitzen. Zugleich erkennt man aber, dass von den bis hierher nicht coërciblen Gasen Sauerstoff im Werthe seines Ausdehnungscoëfficienten sich zunächst den coërciblen Gasen anreiht. Ein empirisches Gesetz, durch welches eine Relation zwischen Ausdehnungscoëfficient und Coërcibilität eines Gases ausgedrückt würde, lässt sich nicht aufstellen. Der Ausdehnungscoëfficient ein und desselben Gases nimmt zu, wie schon Regnault fand, wenn das Gas unter grösserem Drucke sich befindet. Wollte man die indess nur willkürliche Annahme machen, dass Sauerstoffgas in jener Verdichtung, in welcher sein Ausdehnungscoëfficient mit dem der Kohlensäure unter dem Drucke einer Atmosphäre übereinstimmt, um ein gleich Vielfaches wie die Kohlensäure comprimirt werden müsse, um fluid zu werden, so würden Anhaltpunkte in Zahlen erst aus sehr ausgedehnten Versuchsreihen gewonnen werden können. Die Zunahme im Werthe des Ausdehnungscoëfficienten mit der Verdichtung des Sauerstoffgases macht sich eben bei einer Druckzunahme von einer Atmosphäre erst in der 6. Decimale geltend. Ein kleiner Fehler tritt daher in der Schätzung des Druckes in Atmosphären in bedeutendem Grade hervor. Nach den wenigen Versuchen, die Vf. mit Sauerstoff unter dem Drucke von zwei Atmosphären machte, würde, wenn man jene willkürliche Unterstellung machen wollte, es zweifelhaft bleiben, ob bei einem Drucke von 200 oder erst von 800 Atmosphären eine Verflüssigung des Gases erreichbar wäre. (Pogg. Ann. Jubelbd. 82.)

Croullebois, Ueber eine Methode zur *Bestimmung der Dampfdichte.* Der hierzu dienende Apparat besteht aus einem Ballon von $1^1/_2$ Lit. Inhalt, welcher in eine 1,20 Mtr. lange und 0,02 Mtr. weite Röhre verlängert ist. Letztere ist mit grösster Sorgfalt calibrirt und auf der Aussenseite mit einer Millimeterscala versehen. Die Capacität des Ballons sammt der Röhre ist durch vorläufige Versuche bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. Man füllt den Ballon zuerst mit reinem trocknen Quecksilber und kehrt ihn alsdann in einer Quecksilberwanne um. Sobald der Stand des Quecksilbers in der genau vertical gestellten Röhre beständig geworden ist, notirt man die Höhe der Quecksilbersäule, welche natürlich

mit dem Barometerstande übereinstimmen muss. Man bringt hierauf in den Ballon die in einer ausgezogenen Kugel enthaltene flüchtige Flüssigkeit, indem man die ausgezogene Spitze durch Druck gegen die innere Glaswand abbricht. Die Flüssigkeit verdampft augenblicklich und das Quecksilberniveau sinkt. Man notirt den neuen Stand, um dadurch das von dem Dampfe eingenommene Volumen zu erhalten. Die Differenz zwischen beiden Beobachtungen entspricht der Spannung des Dampfes bei der betreffenden Temperatur. Um die Temperatur in dem Reservoir constant zu erhalten, umgiebt man dasselbe mit einem Glaskasten, den man mit Wasser füllt. Hiernach lässt sich die Dampfspannung durch folgende Relation ermitteln:

$$P = \frac{V(1+Kt)}{1+\alpha t}\,\frac{h}{760}\,1{,}293 \times x,$$

wo P das Gewicht der Flüssigkeit, V, K, α gegebene Grössen und h und t durch den Versuch erhaltene Werthe sind. Diese Formel ist nur dann anwendbar, wenn h geringer als die Maximalspannung des Dampfes bei der betreffenden Temperatur t ist, d. h. wenn über dem Quecksilber keine unverdampfte Flüssigkeit vorhanden ist. Bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren erreicht man dies durch Erwärmen über diejenige Temperatur, welche dem gesättigten Dampfe entspricht, oder besser, man überzeugt sich von dem Zustande der Uebersättigung des Dampfes, indem man den Werth von h mit der in den Tabellen verzeichneten Dampfspannung vergleicht. Bei dem hier beschriebenen Verfahren erreicht man dasselbe durch Heben und Senken des Reservoirs aus der Quecksilberwanne. Erhebt man die Röhre sammt dem Ballon und es war noch überschüssige Flüssigkeit vorhanden, so wird der Stand des Quecksilbers in der Röhre unverändert bleiben; wenn dagegen die Flüssigkeit vollständig verdampft war, so verhält sich der Dampf wie ein Gas und folgt dem Mariotte'schen Gesetze, d. h. das Quecksilber in der Röhre wird beim Erheben des Apparates steigen. Uebrigens gestattet diese Methode, mit ein u. derselben Menge Flüssigkeit mehrere Dampfdichtebestimmungen unter verschiedenen Temperaturen und so nahe und so weit von dem Sättigungspunkte als man will, auszuführen. (C. r. **78**. 496.)

H. Sainte Claire-Deville kritisirt diese *Methode der Dampfdichtebestimmung* von Croullebois und kommt zu dem Resultate, dass sie nicht nur keine Vorzüge gegenüber der Gay-Lussac'schen habe, sondern auch jedenfalls sehr umständlich auszuführen sei, und da der genannte Chemiker gar keine Zahlenangaben mitgetheilt, so könne man sich auch eine Vorstellung über ihre Genauigkeit nicht machen. (C. r. **78**. 534.)

Hierauf erwiedert **Croullebois** abwehrend. (C. r. **78**. 805.)

H. Buff, Ueber die *Biegungselasticität*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 349.)

R. Clausius, Ueber verschiedene Formen des *Virials*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 411.)

F. Zöllner, Photometrische Untersuchungen über die *physische Beschaffenheit des Planeten Mercur*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 624.)

C. G. Ehrenberg, Ueber einige *physikalische und kosmische Erscheinungen in Nordafrika und Westasien*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 611.)

G. Karsten, Ueber die *wissenschaftliche Untersuchung der Ostsee u. Nordsee*. (Pogg. Ann. Jubelbd, 506.)

A. W. Bickerton, Ueber eine neue Relation zwischen *Wärme und statischer Elektricität*. (Philos. Magaz. [4] **46**. 450.)

P. Riess, Ueber die elektrische *Influenz eines Nichtleiters* auf sich selbst. (Pogg. Ann. Jubelbd. 375.)

P. Blaserna, Ueber die *Entwickelung*, den *Verlauf und die Dauer der Extraströme*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 363.)

Ed. Riecke, Zur *Theorie der dielektrischen Mittel*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 321.)

W. Siemens, Directe Messung des *Widerstandes galvanischer Ketten*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 445.)

W. Hittorf, Ueber die *Elektricitätsleitung der Gase*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 430.)

W. Feddersen, Ueber *elektrisches Glimmlicht*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 465.)

Aug. de la Rive und **Ed. Sarasin**, Einige Versuche über die *Wirkungen des Magnetismus* auf die elektrischen, in der Verlängerung der Axe des Magneten stattfindenden Entladungen in einem verdünnten Gase, (Pogg. Ann. Jubelbd. 469.)

H. Vogel, Ueber die Schwankungen in der *chemischen Wirkung des Sonnenspektrums* und über einen Apparat zur Messung derselben. (Ber. Chem. Ges. **7**. 88.)

H. Morton und **H. C. Bolton**, Untersuchungen über die *Fluorescenz- u. Absorptionsspectra der Uransalze*. (Forts.) (Chem. N. **28**. 164. 233. 244. 257. 268; **29**. 17.)

G. Quincke, Ueber die Bestimmung des Haupteinfallswinkels und Hauptazimuths für die *verschiedenen Fraunhofer'schen Linien*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 336.)

J. Müller, Die Beziehungen der *Brennweite* und der *conjugirten Punkte einer Linse* durch eine neue Formel dargestellt. (Pogg. Ann. Jubelbd. 460.)

Aug. Kundt, Ueber einige Beziehungen zwischen der *Dispersion und Absorption des Lichtes*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 615.)

W. v. Bezold, Ueber *binoculare Farbenmischung.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 585.)
H. S. M. van der Willigen, Ueber *Interferenzerscheinungen von einaxigen Krystallplatten im polarisirten Lichte.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 491.)
Ol. Heaviside, Ueber das *Differential-Galvanometer.* (Philos. Magaz. [4] **46**. 469.)
J. L. Soret, *Spektroskop* mit fluorescirendem Ocular. (Pogg. Ann. Jubelbd. 407.)
A. J. Angström, Ueber das *Spectrum des Nordlichtes.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 424.)
H. Helmholtz, Die theoretische Grenze für die *Leistungsfähigkeit der Mikroskope.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 557.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die veränderliche *Cohäsion der Niederschläge.* Bei der Bildung von Jodsilber durch Wechselzersetzung von salpetersaurem Silber und Jodkalium erhält man nicht gleich im Anfange, sobald der Niederschlag entsteht, die ganze Menge der dabei entwickelten Wärme, sondern erst nach einer gewissen Zeit. Bei einem Versuche, der bei 13° ausgeführt wurde, nach der Gleichung KJ (1 Aeq. = 8 Lit.) + NO_6Ag (1 Aeq. = 2 Lit.) wurden nach der ersten Minute +23,1 Cal. beobachtet und erst nach 3 oder 4 Minuten stieg die Wärme auf +26,4 Cal., einen Werth, welcher mit den früheren Beobachtungen des Vfs. übereinstimmt. Diese Erscheinung kann nur in der Veränderung der Cohäsion des Niederschlages begründet sein. Jedenfalls ist der Zustand, welcher der ersten Wärmeentwickelung entspricht, dem ursprünglichen Zustande des Salzes im Augenblicke, wo seine Bildung beginnt, ähnlicher, als dem Endzustande desselben. Der Anfangszustand ist seinerseits eine unmittelbare Wirkung der Versuchsbedingungen; es ist also nicht der endliche Cohäsionszustand des festen Körpers, welcher den Beginn der Reaction bedingt. Indess kann die successive Zunahme der Cohäsion wohl einen Einfluss auf die Vollendung der Reaction ausüben, indem sie sich dem Zustandekommen eines intermediären Gleichgewichtes zwischen den im ersten Momente gebildeten Producten widersetzt. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 55.)

Berthelot, Ueber das *wasserfreie essigsaure Natron.* Nach Reischauer (C.-Bl. 1860. 875) verliert das krystallisirte essigsaure Natron im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur seinen 6 Aeq. entsprechenden Wassergehalt vollständig. In diesem Zustande kann es ohne wesentlichen Gewichtsverlust geschmolzen werden. Das geschmolzene Salz zieht aus feuchter Atmosphäre rasch so viel Wasser an, als etwa 14 Aeq. entspricht, und giebt damit eine übersättigte Lösung, wogegen das nicht geschmolzene Salz aus der Atmosphäre nur seine 6 Aeq. Wasser wieder aufnimmt, ohne sein Aussehen wesentlich zu verändern. Jene Lösung gesteht bei unsanfter Berührung mit harten Körpern zu einer feuchten Krystallmasse, indem sie gleichzeitig eine grosse Menge Wärme entwickelt. Nach ihrer Krystallisation findet nun in Folge einfacher Austrocknung die Abgabe jener Wassermenge, um die die 6 Aeq. des gewöhnlichen Salzes in der Flüssigkeit überschritten waren, Statt, wonach das anfängliche, bei gewöhnlicher Temperatur stabile Salz resultirt. Vf. hat dieses Verhalten thermisch untersucht. Im Vacuum getrocknetes Salz wurde in 50 Thln. Wasser von 7° gelöst und entwickelt für $C_4H_3NaO_4$ +4,08 Cal.
Die Lösung, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1 Aeq. = 2 Lit.) versetzt, entwickelt +0,85 Cal.
Andererseits wurde geschmolzenes essigs. Natron bei derselben Temperatur in derselben Wassermenge gelöst, wobei entwickelt wurden +4,23 Cal.
und in Folge von Salzsäurezusatz +0,85 Cal.
Ebenso verliert das essigs. Kali im Vacuum sein ganzes Wasser. Das trockne Salz, im Wasser gelöst, entwickelt für $C_4H_3KO_4$ +3,27 Cal.
und im geschmolzenen Zustande +3,21 Cal.

Vf. schliesst aus diesen Versuchen, dass die alkalischen wasserfreien Acetate identisch sind, auf welche Weise sie auch entwässert sein mögen. Uebrigens gab auch das krystallisirte wasserhaltige Salz, $C_4H_3NaO_4$ + 6 HO, in der gleichen Menge Wasser gelöst, wie die vorhergehenden, und mit derselben Menge Salzsäure versetzt +0,85 Cal., und daraus folgt, dass auch die Lösungen des wasserfreien und wasserhaltigen Salzes identisch sind.

Die interessanten Resultate Reischauer's lassen sich nach des Vfs. Ansicht auf eine andere Weise erklären. Die Entwässerung des Acetates im Vacuum geht ziemlich langsam von Statten, und es genügt die geringste Menge hydratischen Salzes, um das Zustandekommen einer übersättigten Lösung zu verhindern. Jedenfalls enthält die übersättigte Lösung der Hauptsache nach das wasserfreie Salz oder ein niedrigeres Hydrat als mit 6 HO. Da man ferner durch Wasserzusatz zu dieser conc. Lösung ohne auffallende thermische Erscheinungen zu einer verdünnten Lösung gelangt, und da übrigens durch Hinzufügung einer Spur von krystallisirtem hydratischen Salze zu einer übersättigten, aber mit so viel Wasser verdünnten Lösung, dass sich aus ihr durch Berührung mit den Krystallen Nichts abscheidet, keine eigenthümliche thermische Wirkung hervorgebracht wird, so ist es

wahrscheinlich, dass auch die verdünnten Lösungen noch wasserfreies Salz enthalten, gemischt mit einer gewissen (wahrscheinlich mit der Verdünnung zunehmenden) Menge hydratischen Salzes. Erst die plötzliche Entstehung dieses festen Hydrates, in krystallinischer Form und durch die ganze Masse einer conc. Lösung veranlasst das Aufhören des Zustandes der Uebersättigung, ganz so wie beim schwefels. Natron und bei anderen Salzen.

Die Entstehung fester krystallinischer Hydrate unter solchen Umständen erfolgt plötzlich und so vollständig, als es der Gleichgewichtszustand, der nothwendig zwischen dem Wasser, dem Anhydrid und dem Hydrate in der übrig bleibenden Lösung eintreten muss, gestattet. Aber man begreift, dass dies nicht immer so zu sein braucht und dass gewisse Hydrate sich auch allmälig bilden können. Diese langsame Entstehung der Hydrate muss sich bemerklich machen durch Veränderungen der Lösungswärme gewisser Salze, und man kann sie mittels des Thermometers controliren, z. B. indem man die Lösungen mit einer neuen Säure, die im Stande ist, langsam oder rasch ein identisches Gleichgewicht herbeizuführen, mischt. Vf. hat derartige Beobachtungen namentlich bei seinen Untersuchungen über das wasserfreie ameisens. Calcium und Strontium gemacht. Ferner hat er gezeigt, dass das wasserfreie zweifach schwefelsaure Kali, S_2O_7K, und die wasserfreie Essigsäure, $C_4H_3O_3$, gelöst werden können, ohne sogleich das Aeq. Wasser, welches ihnen fehlt, aufzunehmen; erst innerhalb der Flüssigkeit vollendet sich die Hydratation, was mindestens eine Stunde oder länger dauert. Es erklärt sich auch hieraus, warum gewisse übersättigte Lösungen eine mehr oder weniger lange Zeit in Anspruch nehmen, um in den gewöhnlichen Zustand überzugehen; es wird dies allemal der Fall sein, wenn der Zustand der Uebersättigung nur durch langsame Bildung eines neuen Hydrates aufhören kann. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 60.)

L. Pfaundler, Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Thomsen: „Ueber den *Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung*." (Ber. Chem. Ges. **6**. 1537.)

A. Naumann, Zur Geschichte des *Einflusses der Temperatur auf die Wärmeentwickelung* bei chemischen Vorgängen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 75.)

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution einiger Oxyde*. (Pogg. Ann. Jubelbd. 452.)

J. Thomsen, Die *Neutralisationswärme der Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums und Erbiums*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 31.)

3. Anorganische Chemie.

R. Lamont, Ueber die *Entstehung und Eigenschaften des Ozons*. (Chem. N. **28**. 236.)

C. Silvestri, Ueber *Schwefelkrystalle*. Vf. fand in einer grossen Schwefelmasse, welche aus einer in Brand gerathenen Schwefelgrube ausgeräumt wurde, 5—6 Cmtr. lange rhombische Schwefelkrystalle, welche in ihren Eigenschaften mit dem natürlichen Schwefel vollkommen übereinstimmten. Diese rhombischen Krystalle scheinen nicht von der Disgregation monokliner Krystalle herzurühren, vielmehr scheint es, dass die grosse Masse geschmolzenen Schwefels in vollkommener Ruhe und vor Wärmeausstrahlung möglichst geschützt, noch weit unterhalb des Schmelzpunktes flüssig geblieben sei, und dass bei der niedrigen Temperatur sich direct rhombische Krystalle gebildet haben. (Gazz. chim. **3**. 578; Ber. Chem. Ges. **7**. 83.)

Berthelot, Ueber die Darstellung der *wasserfreien Salpetersäure*. Das von R. Weber (C.Bl, 1872. 673) angegebene Verfahren giebt gute Resultate. Vf. erhielt unter Benutzung desselben 60—70 p. c der theoretischen Menge; dabei hat er einige kleine Modificationen in Anwendung gebracht. Salpetersäuremonohydrat wurde in einem Becherglase durch eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz gekühlt, und pulverförmige Phosphorsäure in kleinen Mengen eingetragen, so dass die Temperatur möglichst wenig, keinesfalls bis auf 0° stieg. Nachdem etwas mehr als die gleiche Menge Phosphorsäure eingetragen war, hatte die Mischung die Consistenz einer Gallerte angenommen. Man brachte dieselbe mittels eines Trichters in eine geräumige tubulirte Retorte und destillirte mit ausserordentlicher Vorsicht. Die Masse bläht sich hierbei auf, und man ist deshalb genöthigt, die Retorte von Zeit zu Zeit wieder in die Kältemischung zurückzubringen. Ueber den Hals der Retorte wird möglichst dicht ein Kölbchen gesteckt und dieses durch Eis gekühlt. Die Salpetersäure condensirt sich sogleich in grossen farblosen Krystallen, die anfänglich völlig rein sind; gegen das Ende der Destillation, die einige Stunden dauert, geht zu gleicher Zeit eine geringe Menge Flüssigkeit (salpetrige Salpetersäure, Weber) über. Das Salpetersäureanhydrid zersetzt sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff und Untersalpetersäure, besonders im Lichte. In zugeschmolzenen Röhren darf man es deshalb nicht aufbewahren. Allein es hält sich gut in lose geschlossenen Gefässen, unter einer Glocke über Schwefelsäure. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 53.)

A. Geuther, Ueber die Einwirkung von *Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf Arsenchlorur und Borchlorid*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 354.)

L. Carius, Ueber die *Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme.* (Ann. Chem. Pharm. **169**. 273.)

Berthelot, Ueber *salpetrigsaures Ammoniak.* Vf. erhielt dieses Salz durch Wechselzersetzung concentrirter Lösungen von salpetrigs. Baryt und schwefels. Ammoniak nach Aequivalentverhältnissen in der Kälte, Filtriren und Eindunsten im Vacuum über Aetzkalk. Die Operation dauert mehrere Wochen, und die Ausbeute beträgt nicht mehr als 30—40 p. c. der theoretischen Menge. Man muss vollständig zur Trockne verdunsten lassen und das Salz im Vacuum über Aetzkalk aufbewahren. So erhalten ist es weiss und krystallinisch, aber elastisch und zähe, vollkommen neutral und seine Zusammensetzung entspricht genau der Formel $NO_4H \cdot NH_3$. Es ist sehr zerfliesslich und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Wintertemperatur, rascher in der Sommerwärme. Auf 60—70° im Wasserbade erhitzt bleibt es erst einige Augenblicke anscheinend unverändert, dann detonirt es mit Heftigkeit; auch durch Schlag detonirt es, und muss deshalb mit Vorsicht gehandhabt werden. Bei seiner Zersetung wird fast ebensoviel Wärme entwickelt als bei der des Nitroglycerins. Auf Platinblech vorsichtig erhitzt, verflüchtigt es sich in einem Momente; wirft man es in kleiner Menge auf das erhitzte Blech, so verbrennt es plötzlich mit fahler Flamme. Bei der langsamen Zersetzung liefert es Stickstoff und Wasser, ohne während dessen seine Neutralität zu verlieren. In fest verschlossenen Gefässen (zugeschmolzenen Röhren) darf es nicht aufbewahrt werden, da diese explodiren würden; selbst lose verschlossene Flaschen eignen sich zur Aufbewahrung nicht, da das durch die freiwillige Zersetzung entstehende Wassser nicht entweicht, sondern das überschüssige feste Salz löst und dadurch die Zersetzung desselben beschleunigt. Es bleibt daher nichts Anderes übrig, als das durch die Zersetzung auftretende Wasser in dem Masse, wie es entsteht, immer wieder zu beseitigen, was durch Aufbewahrung im Vacuum über Aetzkalk erreicht wird. Die wässerigen conc. Lösungen des Salzes zersetzen sich viel rascher als das trockene Salz. Durch Umschütteln gerathen sie ins Schäumen wie Champagner. Beim Erhitzen geben sie, wie bekannt, reichliche Mengen von Stickstoff. Nach Verlauf von 2 Monaten ist das Salz aus seiner Lösung bis auf einen geringen Ueberrest verschwunden. Das Salz entsteht auch durch Einwirkung von Stickoxyd, Sauerstoff und Ammoniak und lässt sich vielleicht auf diesem Wege in grösseren Mengen bereiten. Leitet man die drei Gase in einen abgekühlten Ballon, so reagiren sie nach folgenden Gleichungen aufeinander:

$$NO_2 + O + NH_3 = N_2 + 3HO$$
$$3\,(NO_2 + O + NH_3 + HO) = 3\,(NO_4H, NH_3).$$

Beide Vorgänge gehen gleichzeitig von Statten; aber das Volumen des dabei auftretenden Stickstoffes ist weit grösser, als es sein müsste, wenn alles Wasser an der Bildung des Salzes Antheil nähme. Bei des Vf. Versuchen übertraf der wirklich gefundene Stickstoff die theoretische Menge fast um das Doppelte, was sich jedenfalls durch eine gleichzeitig verlaufende Zersetzung eines Theiles des Salzes erklärt. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 55.)

A. Geuther, Ueber die Einwirkung der *Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren.* (J. prakt. Chemie [N. F.] **8**. 359.)

J. Thomsen, Ueber das *spec. Gewicht und Volumen der Jodsäure- und Ueberjodsäurelösungen.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 71.)

G. Warner, Ueber *Chlorsinkmagnesium.* Ein Doppelsalz von der Formel $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $6H_2O$, entsteht durch Auflösen von Chlormagnesium in einer heiss gesättigten Lösung von Chlorzink. (Chem. N. **28**. 186.)

A. Welkow, *Beryllium-Palladiumchlorid*, $BePdCl_6 + 8H_2O$, wurde durch Zusammenbringen der Lösungen von Berylliumchlorid mit Palladiumchlorid und Eindampfen der Flüssigkeit über Schwefelsäure erhalten: dunkel-rothbraune, einfache, quadratische Täfelchen, welche bei mässiger Dicke undurchsichtig und noch hygroskopischer sind als jene des Berylliumplatinchlorids (C.-Bl. 1874. 50) Beide Salze sind isomorph. (Ber. Chem. Ges. **7**. 28.)

J. Thomsen bemerkt in Bezug auf die Mittheilung von Welkow (C.-Bl. 1874. 50) über das *Beryllium-Platinchlorid*, dass er dasselbe Salz bereits früher (C.-Bl. 1870. 690) beschrieben habe, nur mit dem bereits von C. Marignac berichtigten Irrthume, dass das Salz statt neun acht Moleküle enthielt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 75.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

L. Henry, Ueber die *Chlorhydrine* oder die basischen Chlorüre der polyatomigen Alkohole. (Ber. Chem. Ges. **7**. 67.)

V. Meyer, Ueber die *Nitroverbindungen der Fettreihe.* (Ann. Chem. Pharm. **171**. 1.)

R. Preibisch, Ueber *Nitrocarbol:* Darstellung; chemisches Verhalten gegen Ammoniak, Wasserstoff in statu nascendi, alkoholische Natronlauge, Chlor, Brom, Salpetersäure, Chlorkalk, Bromkalk, Phosphorsäureanhydrid und Schwefelsäure. (J. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 309.)

C. Friedel, Ueber das *Dichlorglycid*, $C_3H_4Cl_2$. Dasselbe soll nach Reboul bei 101° sieden. **Claus** hat dagegen mitgetheilt, dass nach seinen Beobachtungen der Siedepunkt des reinen Dichlorglycids bei 94—95° liegt. (Ann. Chem. Pharm. **170.** 125) und in Bezug auf diese Mittheilung bemerkt Friedel, dass er bereits früher in Gemeinschaft mit Silva das bei 101° siedende Dichlorglycid Reboul's als ein Gemenge zweier Dichlorpropylene erkannt habe, von denen das eine bei 94° und das andere bei 105° siede. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21.** 1.)

H. Bunte, Ueber *äthylaldehydschwefligs. Salze* und die Einwirkung des *schwefligs. Natrons auf Aethylidenchlorür*. (Ann. Chem. Pharm. **170.** 305.)

J. M. Maisch, Ueber *Mercuräthylchlorid*. (Chem. N. **28.** 229.)

A. Geuther, Untersuchung über *sauerstoffreiche Kohlenstoffsäuren*; Ueber die Einwirkung von conc. *Chlorwasserstoffsäure auf Citronensäure* in höheren Temperaturen von **O. Hergt.** Je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung der Salzsäure auf Citronensäure stattfindet, sind die Producte, welche resultiren, verschieden. Bei einer Temperatur unter 140° löst sich die Citronensäure in der Salzsäure, indem dabei keine oder nur eine unwesentliche Zersetzung stattfindet. Beim höheren Erhitzen hat man folgende zwei Phasen der Einwirkung zu unterscheiden: 1. Bildung von *Aconitsäure* unter Austritt von Wasser beim Erhitzen auf 140 - 150°. 2. Die Bildung von *Diconsäure*, einer neuen Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_8$, unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, beim Erhitzen auf 190—200°. Die letztere Säure entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Citronens.}}{2C_6H_8O_7} = \underset{\text{Dicons.}}{C_9H_{10}O_8} + 2CO_2 + CO + 3OH_2$$

Indess entsteht sie nicht direct, sondern die Citronensäure wird erst durch Wasserverlust in Aconitsäure übergeführt, aus welcher sie dann durch weitere Zersetzung hervorgeht. Die Diconsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen in farblosen kleinen, ziemlich gut ausgebildeten, wahrscheinlich dem monoklinischen Systeme angehörigen Krystallen aus. Sie schmilzt unter schwacher Bräunung bei 199—200°, fängt aber schon früher, etwa bei 190°, an, ein Sublimat an den kälteren Theilen des zur Schmelzpunktbestimmung angewandten Röhrchens in Form farbloser, langer, säulenförmiger Krystalle abzusetzen. Die Menge derselben war aber, trotzdem der Versuch mit 0,6 Grm. wiederholt und die Temperatur allmälig bis 200° gesteigert wurde, doch zu gering, um sie näher untersuchen zu können. Die Diconsäure reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure leicht aus ihren Verbindungen aus. Sie erzeugt blos mit einer Lösung von Zinnchlorür einen weissen gelatinösen Niederschlag; ihre löslichen Salze werden gefällt durch Eisenchlorid, basisches Bleiacetat und Zinnchlorür. Es folgt darauf eine Beschreibung zahlreicher Salze. Die Analysen derselben ergeben, dass die Diconsäure für gewöhnlich zweibasisch ist, d. h. man hat in ihr zwei Carboxylgruppen (CO . OH) anzunehmen. Im Zinnoxydulsalze ist jedoch auch ein drittes Atom H durch eine Metallgruppe ersetzt. Wir haben also eine dreiatomig-zweibasische Säure von der Zusammensetzung: $C_9H_{10}O_8 = C_3H_7O \cdot (OH) \cdot (CO, OH)_2$. (J. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 372.)

E. Drechsel, Ueber *Cyanamid*. Vf. beschreibt zunächst eine geeignete Methode zur *Darstellung des Chlorcyans*, dann das von ihm angewandte Verfahren zur Umwandlung desselben in Cyanamid durch gegenseitige Zersetzung von Chlor- oder Bromcyan und Ammoniak in ätherischer Lösung. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass ausser Bromammonium und Cyanamid auch noch ein, vielleicht zwei andere Körper entstehen, welche Vf. jedoch bis jetzt noch nicht völlig rein erhalten konnte. — Zu den bereits bekannten Eigenschaften des Cyanamids ist noch Folgendes hinzuzufügen. Die wässerige Lösung desselben giebt mit essigs. Bleioxyd u. Ammoniak einen Anfangs weissgelben grobflockigen, amorphen Niederschlag, der aber rasch krystallinisch wird; aus verdünnten Lösungen erhält man ihn oft in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab die Formel PbCyN. In Säuren ist die Verbindung leicht löslich und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Beim Erhitzen färbt sie sich zunächst roth, später schmilzt sie unter Gasentwickelung und Abscheiden von metallischem Blei. Mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung giebt Cyanamid einen weisslichen, an der Luft schnell schwarz werdenden Niederschlag. Löst man Cyanamid in absolutem Aether und fügt Chloracetyl hinzu, so entsteht unter schwacher Erwärmung ein weisser Niederschlag, der sich mit der Zeit noch vermehrt. Abfiltrirt und gewaschen stellt derselbe ein äusserst voluminöses Pulver dar, welches sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst, aus letzterer Lösung durch Aether gefällt wird. Der abfiltrirte Aether hinterlässt beim Verdunsten noch eine krystallinische Masse, welche ebenfalls in Wasser leicht löslich ist, aber beim längeren Erhitzen damit oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung zersetzt zu werden scheint. Die Analyse des zuerst erhaltenen Niederschlages gab keine Zahlen, aus denen sich eine einfache Formel berechnen liesse. Eine andere Portion des Niederschlages wurde behufs weiterer Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und fractionirt mit absolutem Aether gefällt. Die dritte Fällung wurde

analysirt; aber die erhaltenen Zahlen führten ebenfalls zu keiner einfachen Formel; sie zeigen indessen, dass bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Cyanamid nicht einfach ein Acetylcyamid, resp. dessen Verbindung mit Chlorwasserstoff entsteht, sondern dass die Reaction einen anderen, complicirteren Verlauf nimmt und Veranlassung zur Bildung mehrerer Körper giebt. Unter diesen scheint sich auch Salmiak zu befinden, wenigstens entwickelt die in Rede stehende Verbindung schon in der Kälte mit Natronlauge schwach Ammoniak; ebenso deutet der ausserordentlich hohe Chlorgehalt (durch Erhitzen mit $AgNO_3$ und NHO_3 im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bestimmt) darauf hin. Wird die wässerige Lösung mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd und Salpetersäure gefällt, so giebt das Filtrat mit Ammoniak einen gelben Niederschlag (Silbercyanid?). Löst man Cyanamid (1 Mol.) mit der doppelten Menge salpetrigsauren Kalis (1 Mol.) in wenig Wasser und erhitzt, so tritt plötzlich eine heftige, von starker Gasentwickelung begleitete Reaction ein, welche sich zum grössten Theile von selbst vollendet ohne äussere Erwärmung; der Rückstand krystallisirt in prachtvollen Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol aber ziemlich schwer löslich sind. Der Versuch wurde angestellt in der Hoffnung, auf diese Weise isocyans. Kali zu erhalten nach der Gleichung:

$$H_2N \cdot Cy + KNO_2 = KOCy + N_2 + H_2O.$$

isocyans. Kali.

Doch scheint die Reaction einen anderen Verlauf zu nehmen, da die erwähnten Krystalle kein Kali enthalten. (J. prakt. Chem. [N. F.] 8. 327.)

D. Amato, Einwirkung von *Cyankalium in alkoholischer Lösung auf Dichloressigäther*. Hierbei bildet sich neben den Hauptproducten der Reaction stets noch eine geringe Menge von *Allophansäureäther*. Derselbe entsteht durch Einwirkung des Alkohols auf das im Cyankalium vorhandene und nicht etwa vorher durch Erwärmen der sauren Lösung zersetzte Kaliumcyanat, wie dies bereits von Sattzeff (C.-Bl. 1865. 835) bei ähnlichen Versuchen mit Monochloressigäther beobachtet wurde. Dieses Verhalten des Kaliumcyanates kann mit Vortheil zur Darstellung von Allophansäureäther dienen. (Gazz. chim. 3. 473; Ber. Chem. Ges. 7. 81.)

J. Volhard, Ueber *Cyanamid*. Dasselbe wird, wie Baumann (C.-Bl. 1873. 99) dargethan, durch Entschwefelung des Sulphoharnstoffes in alkoholischer Lösung mittels Quecksilberoxyd erhalten. Nach dem Vf. geht die Reaction weit leichter von Statten, wenn man den Sulphoharnstoff in wässeriger Lösung anwendet. (Ber. Chem. Ges. 7. 100.)

J. Volhard, Ueber *Sulphoharnstoff und Guanidin*. Wenn man Rhodanammonium durch Erhitzen auf 170° (Reynolds) in den isomeren Sulphoharnstoff umzuwandeln sucht, so erhält man von letzterem immer nur einen verhältnissmässig geringen Theil. Dies rührt, wie Vf. dargethan, daher, dass umgekehrt der Sulphoharnstoff zwischen 160 u. 170° wieder in Rhodanammonium übergeht. Deshalb muss die Schmelze ein Gemenge beider Körper sein, was denn auch in der That der Fall ist. Uebrigens findet dabei immer zugleich Zersetzung eines gewissen Theiles des Sulphoharnstoffes statt. Das Maximum des aus der Schmelze gewinnbaren Sulphoharnstoffes erhält man, wenn man die letztere zerreibt und mit soviel kaltem Wasser anrührt, als zu ihrer vollständigen Lösung nöthig wäre, wenn sie nur aus Rhodanammonium bestände, d. i. etwa zwei Drittel ihres Gewichtes. Der Sulphoharnstoff bleibt zum grössten Theil ungelöst. Nach dem Absaugen der Lösung lässt man ihn auf einer Gypsplatte ausgebreitet trocken werden. Wird die von dem auskrystallisirten Sulphoharnstoff abgesaugte Mutterlauge eingedampft, so liefert sie beim Erkalten u. langsamen Stehen noch eine zweite Krystallisation, doch so, dass eine besondere Verarbeitung sich nicht lohnt. Dagegen erhielt Vf. eine bessere Ausbeute, wenn er die Mutterlauge bei gelinder Wärme eindampfte, entwässerte und der ganzen Operation zur Gewinnung von Sulphoharnstoff von Neuem unterwarf. Bei dieser fortgesetzten Verarbeitung der Rhodanammoniummutterlaugen auf Sulphoharnstoff nahm die Ausbeute an letzterem rasch ab, u. schliesslich konnte aus der Schmelze Sulphoharnstoff gar nicht mehr erhalten werden. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass die Mutterlauge nicht mehr aus Rhodanammonium, sondern aus dem Rhodansalze einer sehr stickstoffreichen Basis bestand, welches sich als *Guanidin* erwies.

Diese Beobachtung führte zur Auffindung einer sehr bequemen Methode zur *Darstellung des Guanidins*. Erhitzt man Rhodanammonium in einer mit Vorlage verbundenen Retorte, so sieht man, dass die Zersetzung schon beginnt, bevor noch der Schmelzpunkt desselben erreicht ist. Der obere Theil der Retorte erfüllt sich mit dicken, weissen Dämpfen, die sich als fast farbloses und kaum gelblich gefärbtes krystallinisches Sublimat an die Glaswand anlegen. Bei fortgesetztem Erhitzen, selbst wenn die Temperatur von 170° nie überschritten wird, vermehrt sich allmählig die Menge des krystallinischen Sublimates, zugleich geht seine Farbe durch entschiedenes Gelb nach und nach in feuriges Orange über, und schliesslich findet man den ganzen Hals der Retorte, sowie die untere Hälfte der Vorlage mit einer dicken, orangerothen Krystallkruste überzogen. Der Vorgang ist ziemlich der gleiche, ob man die Temperatur bei 170° erhält oder sie auf 180 steigert; bei 185—190° etwa beginnt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff sich bemerklich zu machen, der in niede-

rer Temperatur nicht wahrzunehmen ist. Es ist, wie gesagt, um das Rhodanammonium fast vollständig zu zersetzen, nicht nöthig, die Temperatur über 170° zu steigern, und Vf. hat Grund zu glauben, dass bei dieser niederen Temperatur die geringste Menge von Nebenproducten gebildet wird, doch muss dann das Erhitzen etwa 100—120 St. fortgesetzt werden.

Steigert man die Temperatur auf etwa 180—185°, so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden. Der Rückstand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus *rhodanwasserstoffsaurem Guanidin*. Das krystallinische Sublimat erwies sich als *Ammoniumsulphocarbonat* und die Zersetzung des Rhodanammoniums verläuft sonach im Sinne der Gleichung

$$5\,CNS.NH_4 = 2\,CNS.CN_3H_6 + CS_3N_2H_8,$$

d. h. es zerfällt geradezu in Rhodanguanidin und Ammoniumsulphocarbonat. Auf den Mechanismus dieser Zersetzung geht Vf. näher ein und giebt darauf noch eine eingehendere Vorschrift zur Darstellung des Guanidins nach dieser Methode. (Ber. Chem. Ges. **7**. 92; ausführl. Mittheilung Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **9**. 6.)

Der „Kampf um's Dasein" unter den Molekülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik,

von

L. Pfaundler.

Der Vf. unternimmt es, in kurzen Zügen einige interessante Beziehungen anzudeuten, welche sich zwischen wichtigen Principien scheinbar weit abstehender naturwissenschaftlicher Disciplinen nachweisen lassen.

Früher (Pogg. Ann. **131**. 60) hat Vf. unter der Aufschrift: „Beiträge zur chemischen Statik" eine Theorie der Dissociationserscheinungen, der Massenwirkung, der reciproken Reactionen und der Gleichgewichtszustände zwischen letzteren entwickelt, welche sich inzwischen mehrfacher Anerkennung von Seiten der Chemiker erfreut hat, und von der er hofft, dass sie nach weiterer Ausbildung im Stande sein werde, noch verwickeltere Affinitätserscheinungen zu erklären.

Im Nachstehenden sucht er zu zeigen, dass zwischen den Vorgängen der Entstehung gewisser chemischer Verbindungen durch partielle Dissociation u. reciproke Reaction einerseits und der Entstehung der Arten durch natürliche Züchtung nach der Darwin'schen Theorie andererseits eine tiefgehende Analogie vorhanden ist, so zwar, dass die Hauptprincipien beider Theorien vielfach zusammenfallen.

Er glaubt auch zeigen zu können, dass, wie die Darwin'sche Theorie im Stande ist, an Stelle des teleologischen Principes der bewussten beabsichtigten Zweckmässigkeit ein rein natürliches Princip zu substituiren, es auch gelingen dürfte, Vorgänge in der unorganischen Natur, welche, wenn auch weniger ausgesprochen, einen gewissen Charakter von absichtlicher Zweckmässigkeit zu haben scheinen, ungezwungen zu erklären mit Hülfe seiner oben genannten Theorie.

Bei dem herrschenden Streben, den geheimnissvollen Unterschied zwischen organischer und unorganischer Natur aufzudecken und zu eliminiren, dürfte die Nachweisung einer solchen Analogie zwischen den fundamentalsten Vorgängen in beiden Reichen an sich nicht ohne Interesse sein. Dasselbe wird aber offenbar gesteigert durch die Ueberlegung, dass die Vorgänge in der unorganischen Natur als die einfacheren zuerst erklärt werden müssen und ihre Erklärung dann maassgebend und wegweisend werden müsse für die complicirteren Erscheinungen des Organischen.

Indem Vf. zwar die Bekanntschaft mit Clausius' Theorie der Aggregatzustände (Pogg. Ann. **100**. 370) und mit der in der citirten Abhandlung (Pogg. Ann. **131**. 60) entwickelten Theorie der Dissociation und reciproken Reactionen zum Verständniss des Nachfolgenden voraussetzen muss, schickt er dennoch eine Darlegung der Hauptpunkte der letzteren Theorie mit specieller Berücksichtigung ihres Verhältnisses zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie voraus.

Es seien zwei gasförmige Körper vorhanden von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$$

A, B, C und D seien Atome verschiedener Elemente, die sich zu den Molekülen $\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$ chemisch verbunden haben. Wir mischen die beiden Gase, welche nun chemisch auf einander wirken können, und es fragt sich, was das Resultat sein wird.

Nach der meistverbreiteten, einfachsten Vorstellung werden die chemischen Reactionen durch die Stärke der Affinitäten der Stoffe beherrscht. Um einschlägige Fragen im Voraus beantworten zu können, waren deshalb die Chemiker seit langer Zeit beschäftigt, die Stärke der Affinität zwischen verschiedenen Stoffen zu vergleichen. Es entstanden dadurch die Verwandtschaftstafeln von Geoffroy, Bergmann, Guyton de Morveau und Anderen, denen man als Schluss die elektrochemische Spannungsreihe von Berzelius anreihen kann.

Letztere ordnet die Elemente in eine Reihe mit positivem und negativem Ende, wobei dann die Elemente desto grössere Affinität zu einander besitzen sollen, je weiter sie in der Reihe von einander abstehen.

Denke man sich auch hier die gewählten Elemente in diese Reihe gestellt und ihre Plätze durch das folgende Schema ausgedrückt:

$$\ldots A \ldots B \ldots\ldots C \ldots D \ldots$$

Man würde dann folgern, dass A zu D eine grössere Verwandtschaft hat, als zu B und dass daher B durch D verdrängt werde. Es würde daher eine Wechselzersetzung von

$$\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} \qquad (I)$$

und eine Bildung der neuen Molekule

$$\left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right\} \qquad (II)$$

vorauszusagen sein, weil dadurch dem Drange der stärkeren Affinitäten Rechnung getragen wird.

Die Moleküle (I) werden dann manchmal als die schwächeren, lockeren, die Moleküle (II) als die stärkeren, festeren chemischen Verbindungen bezeichnet.

Man weiss, wie zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel stattfinden, und wie gerade diese Ausnahmen den genialen Chemiker Berthollet veranlasst haben, seine von den Ansichten Bergmann s vollständig abweichende Theorie der Affinitätserscheinungen aufzustellen, nach welcher auch die Masse der einwirkenden Stoffe u. die physikalischen Eigenschaften der Cohäsion und der Elasticität als maassgebend betrachtet werden.

Fragen wir nun, ob nach dem heutigen Stande der Wissenschaft die Theorie von Berzelius noch aufrecht erhalten werden kann und beschränken wir uns dabei mit Ausserachtlassung der elektrischen Beziehungen auf das empirische Gesetz, das in der Aufstellung einer chemischen Spannungsreihe enthalten ist.

Die Wahrnehmung, dass im Allgemeinen jene Elemente am entferntesten von einander in der Reihe stehen, welche bei ihrer Verbindung am meisten Wärme entwickeln, lässt sofort erkennen, dass dieses Gesetz nur ein Theil oder eine Folge eines viel allgemeineren Gesetzes ist, nämlich des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.* Denn aus diesem Hauptsatze folgt bekanntlich unter Anderem,

---

*Siehe: Schröder v. d. Kolk, über die mechanische Energie der chem. Wirk. Pogg. Ann. 131. 277. 408 und die Darstellung in A. Naumann's Grundriss der Thermochemie, S. 127, wo auch die übrige einschlägige Literatur angegeben ist.

dass diejenigen Reactionen begünstigt sind, bei welchen mehr Wärme entwickelt wird. Ist die Bildung der Moleküle

$$\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$$

aus den Elementen von weniger Wärmeentwickelung begleitet, als die Bildung der Moleküle

$$\left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right\}$$

so würde eine Rückbildung der letzteren in erstere eine Wärmebindung unter Spannkraftsvermehrung, das ist eine negative Verwandlung erfordern, welche nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie nicht ohne Compensation durch eine äquivalente positive Umwandlung stattfinden kann.

So weit nun die Berzelius'sche Spannungsreihe ein Ausdruck dieser Folgerung ist, hat sie noch heute ihre Bedeutung. Ueberall dort, wo durch secundäre Vorgänge unter Berücksichtigung des zweiten Hauptsatzes andere Wirkungen als Folge sich ergeben, zeigt sich auch die Spannungsreihe mit einer Ausnahme behaftet. Wir haben somit an Stelle der Spannungsreihe den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als Fundamentalgesetz der Chemie anzuerkennen, und gehen nun daran, hieraus Folgerungen zu ziehen.

Lassen wir auf das Gemisch der Moleküle:

$$\left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right\}$$

von einem wärmeren Körper Wärme übergehen, so kann dieser Uebergang als positive Verwandlung von einer äquivalenten oder kleineren negativen Verwandlung begleitet sein; es kann also die Rückbildung in die Moleküle

$$\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\}$$

oder überhaupt eine solche Reaction eintreten, durch welche Wärme in Spannkraft verwandelt wird.

Es kann also dann eine Anordnung erfolgen, welche mit der chemischen Spannungsreihe im Widerspruche steht.

Diese Verhältnisse als bekannt vorausgesetzt, wollen wir uns nun vorstellen, es sei in einem Raume eine beschränkte Zahl von Molekülen der Zusammensetzungen:

$$\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\}$$

eingeschlossen und es werde keine Wärme zu- oder abgeführt, auch die Temperatur des Raumes bleibe constant.

Aus den obigen Molekülen kann im Allgemeinen eine Reihe anderer Moleküle, z. B. von nachstehenden Zusammensetzungen hervorgehen:

$$\left.\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}B\\D\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}A\\A\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}D\\D\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}AC\\BD\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}AA\\BB\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}AA\\CC\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}BB\\CC\end{matrix}\right\},\ \left.\begin{matrix}BB\\DD\end{matrix}\right\}$$

u. s. w. Von diesen neuen Molekülen erfordern nach den früher gemachten Voraussetzungen die Moleküle: $\left.\begin{matrix}A\\A\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}$ etc. zu ihrer Entstehung aus der früheren Wärmebindung, weil sie (in der Regel) mit weniger Affinität verknüpft sind. Am meisten Wärmebindung würde die vollständige Isolirung der Elemente A, B, C, D, wenn sie überhaupt erfolgte, erfordern. Dagegen wird durch die Bildung der höheren Verbindungen, wie z. B. $\left.\begin{matrix}A&C\\B&D\end{matrix}\right\}$ in der Regel Wärme frei und dasselbe wird im All-

gemeinen auch bei den sogenannten condensirten Verbindungen (Polymeren), z. B. bei $\begin{matrix} A\ A \\ B\ B \end{matrix}\Big\}, \begin{matrix} B\ B \\ C\ C \end{matrix}\Big\}$ etc. stattfinden. Kurz, es können im Allgemeinen aus den vierer-lei Molekülen, die ursprünglich vorhanden sind, unter Wärmeverbrauch oder Wärmeentwickelung neue Moleküle mit veränderter Zusammensetzung und anderen Eigenschaften hervorgehen. Da aber die Temperatur des Raumes constant bleiben und keine Wärme zu- oder abgeführt werden soll, so ist eine Verwandlung der ursprünglichen Moleküle in solche, welche zu ihrer Bildung Wärmebindung erfordern, nur möglich, wenn zugleich eine äquivalente entgegengesetzte Verwandlung stattfindet.

Um diese Beziehungen allgemeiner und genauer zu fassen, können wir uns folgendermassen ausdrücken.

Es können mit den Molekülen Verwandlungen vor sich gehen in positivem und negativem Sinne. Als solche wären aufzuzählen:

I. Positive Verwandlungen.

1. Verminderung der Spannkraft innerhalb des Moleküls.
2. Umsetzung von Molekülen in solche von geringerer Spannkraft (Entstehung chemisch festerer Moleküle).
3. Verbindung von Molekülen zu zusammengesetzten.
4. Uebergang von Wärme in ein kälteres Molekül. (Ausgleichung des Temperaturüberschusses.)

II. Negative Verwandlungen.

1. Vermehrung der Spannkraft innerhalb des Moleküls.
2. Umsetzung von Molekülen in solche von grösserer Spannkraft (wärmebindende Reactionen, Entstehung lockerer Verbindungen).
3. Zersetzung von Molekülen.
4. Anhäufung von Temperaturüberschuss auf einem Molekül.

Da unter den Molekülen unter den angenommenen Verhältnissen ein vollkommener Kreisprocess herrscht, so müssen die positiven und negativen Verwandlungen in gleicher Grösse stattfinden, wobei dann im einzelnen Falle mit jeder Art negativer Verwandlung jede Art positiver und umgekehrt verbunden sein kann. Nur bleibt ausserdem die Bedingung der Constanz des Verhältnisses zwischen der lebendigen Kraft der inneren und äusseren Bewegung im Ganzen zu erfüllen.

Es kann somit die Bildung von $\begin{matrix} A\ C \\ B\ D \end{matrix}\Big\}$ aus $\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\Big\}$ und $\begin{matrix} C \\ D \end{matrix}\Big\}$, als positive Verwandlung im Allgemeinen compensirt werden durch irgend eine der folgenden negativen Verwandlungen, als z. B.:

1. durch Zerfall eines anderen Moleküls $\begin{matrix} A\ C \\ B\ D \end{matrix}\Big\}$ in seine Bestandtheile,
2. durch Lockerung mehrerer anderer Moleküle,
3. durch Anhäufung der fortschreitenden Geschwindigkeit (Molekültemperatur) auf dem nämlichen oder auf anderen Molekülen,
4. durch gleichzeitiges Stattfinden mehrerer der genannten Vorgänge.

In welcher Weise diese Verwandlungen durch die Stösse der Moleküle vermittelt werden und wie es von den jeweiligen Umständen abhängen müsse, welche der aufgezählten Veränderungen im speciellen Fall erfolgen werden, hat Vf. bereits in seiner mehrfach citirten Abhandlung auseinandergesetzt.

Berücksichtigt man den Umstand, dass die lebendige Kraft der Atome innerhalb des Moleküls (die Atomtemperatur) in verschiedenen Bewegungszuständen (schwingenden, rotirenden Bewegungen) bestehen kann, so lässt sich ein Schluss auf die unendliche Mannigfaltigkeit der möglichen Bedingungen und der möglichen Fälle ziehen.

Das schliessliche Resultat wird also allgemein nur dahin formulirt werden können, dass die Moleküle auch bei constanter (Mittel-) Temperatur des Raumes eine grosse Reihe von Veränderungen erleiden, die wir als positive und negative Abweichungen, Variationen von einem gewissen Mittelzustande betrachten können, den die Moleküle dann besitzen würden, wenn sie einmal alle zugleich im gleichen Zustande sich befänden.

In seiner früheren Abhandlung hat Vf. für den einfachsten der hierher gehörigen Processe, bei welchem nur einfache Zersetzung einer einzigen Molekülgattung und keine Wechselzersetzung vorkommt, den von Deville gewählten Namen Dissociation beibehalten; die Vorgänge der partiellen Wechselzersetzung, oder wie er sie damals nannte: „partiellen Zersetzung durch Wahlverwandtschaft", bildeten aber eigentlich den allgemeinen Fall, von welchem die Dissociation ein specieller u. zwar der einfachste Fall ist.

Es dürfte sich daher nicht empfehlen, den letzteren Ausdruck, dem durch Deville eine ganz bestimmte, begrenzte Bedeutung ertheilt wurde, zu verallgemeinern, sondern es wird zweckmässiger sein, einen neuen Ausdruck zu erfinden, der das Gemeinschaftliche der hierher gehörigen Vorgänge ausdrückt. Gerade die Schöpfung eines solchen Namens ist aber schwierig. Die Ausdrücke „Partielle Zersetzung und Umsetzung" oder „partielle Zersetzung und Wechselzersetzung" zählen die Fälle auf, statt sie gemeinschaftlich zu benennen. „Transsociation" trifft auch nicht das Richtige und wird wohl auch von den Philologen verboten werden. Am richtigsten würde man die ganze Theorie nennen:
„Theorie der gleichzeitigen* reciproken Reactionen als Folge der Variation der Mol."

Allein dieser Name ist nicht blos zu lang, er bezeichnet auch nicht die Erscheinung selbst, sondern die von dem Vf. vorgeschlagene Erklärung derselben. „Gleichzeitige reciproke Reactionen" allein ist zu unbestimmt. Vf. schlägt nun vor, den kurzen Ausdruck „Concurrenz der Moleküle" zu gebrauchen und hofft, indem er sich nun der in der Ueberschrift angedeuteten Hauptaufgabe dieser Abhandlung zuwendet, zu Gunsten dieser Bezeichnung Argumente beibringen zu können.

Bisher wurde immer angenommen, dass Temperatur und Volumen des Raumes, Zahl der darin enthaltenen Atome etc., kurz alle den Molekülen gemeinsamen Bedingungen constant erhalten werden. So lange dies geschieht, wird nach einmal eingetretenem Gleichgewichte keine bleibende Veränderung im Zahlenverhältnisse der einzelnen Molekülvariationen eintreten. Das zufällige örtliche oder zeitliche Ueberhandnehmen zusammengesetzter Moleküle z. B. wird durch die dadurch bedingte momentane Verminderung der einfachen Moleküle selbst regulirt; denn die „Aufzehrung" der letzteren macht auch die Entstehung neuer zusammengesetzter Moleküle seltener, während umgekehrt die Häufigkeit der letzteren ihren Zerfall beschleunigt.

Dasselbe ist umgekehrt der Fall, wenn zufällig irgendwo oder irgendwann das Zerfallen der Moleküle in einfachere überhandnehmen würde; die vermehrten Conflicte der letzteren selbst müssen den Regulator liefern, der ihre Ueberzahl beschränkt.

Wem fällt nun hierbei nicht die Analogie auf, mit dem Gleichgewichte im Haushalte der Natur, mit der gegenseitigen Regulirung der Zahl der Thiere, z. B. bei ihrem Kampfe um's Dasein?

Dies deutet Vf. als die erste Analogie an.

Lassen wir nun Störungen von aussen eintreten. Es werde z. B. die Temperatur gesteigert. Sogleich verändern sich die Existenzbedingungen der Moleküle, die Temperaturerhöhung begünstigt die einfacheren, ist „schädlich" für die complicirteren Moleküle, das Gleichgewicht wird gestört und im Kampfe um's Dasein neigt sich der Sieg zu Gunsten der einfacheren Moleküle, bis ihre Zahl um ein Gewisses erhöht, die ihrer Gegner entsprechend vermindert ist. Liessen wir statt dessen die

*Der Zusatz „gleichzeitig" ist nöthig, um von jenen reciproken Reactionen zu unterscheiden, die durch verschiedene Verhältnisse, z. B. verschiedene Temperatur, Druck etc. eingeleitet werden.

Temperatur sinken, so würden umgekehrt die zusammengesetzteren Moleküle zur Herrschaft gelangen. In ganz analoger Weise hat sich auf der Oberfläche der Erde mit Aenderung des Klimas innerhalb langer Perioden der Charakter der Fauna und Flora verändert, indem veränderte Verhältnisse jener Thier- und Pflanzenklasse das Uebergewicht verschafften, deren Existenzbedingungen vorherrschend verbessert wurden. Aehnliche Vorgänge wiederholen sich fortwährend auch in kleineren Zeitperioden. Dies wäre eine zweite Analogie.

Wären die in Betracht gezogenen Moleküle nicht Bestandtheile eines Gases, sondern einer tropfbaren Flüssigkeit, so würde sich dadurch für die bisherigen Betrachtungen kein Unterschied ergeben. An die Stelle der geradlinigen fortschreitenden Bewegung tritt eine andere, wie sie CLAUSIUS für die Flüssigkeitsmoleküle angenommen hat. Jeder Tropfen eines Gemisches zweier aufeinander wechselzersetzend wirkender Flüssigkeiten ist eine Welt von Molekülen, deren Gattungen miteinander um die Existenz concurriren. Ruhe kann unter ihnen, so lange sie flüssig bleiben, nicht eintreten, wohl aber ein Gleichgewicht ihrer Reactionen.

Nehmen wir den einfachen Fall, es handle sich nur um die Umsetzung der Moleküle:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\}\text{und}\left\{\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right.}_{\text{I}} \text{ in die Moleküle } \underbrace{\left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\}\text{und}\left\{\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right.}_{\text{II}}.$$

Hierbei ist es nun möglich, dass das Gleichgewicht sich herstellt, sobald die Zahl der ersteren Moleküle (I) ungefähr gleich der Zahl der letzteren (II) geworden; es ist ebenso möglich, dass das Gleichgewicht ein bedeutendes Ueberwiegen der einen oder der anderen Molekülgattung erfordert. Es ist aber auch der Grenzfall möglich, dass erst bei nahezu vollständiger Aufzehrung der einen Molekülgattung die andere als Sieger überbleibt. Letzteres wäre z. B. bei sehr überwiegender Affinität zwischen A und D, B und C gegenüber der Affinität zwischen A und B, C und D der Fall.

Die totale Wechselzersetzung ist nur ein specieller Fall und zwar ein Grenzfall der partiellen Wechselzersetzung. Wie häufig dieser Grenzfall auftritt, ist noch nicht bekannt, Vf. glaubt, er ist seltener, als bisher angenommen wurde.

Auch hierfür finden sich nun genug Analogien in der belebten Welt. Man braucht nicht erst Thier- und Pflanzenspecies aufzuzählen, die im Kampfe ums Dasein ganz ausgerottet wurden, oder lange Zeiträume hindurch die Fortsetzung ihres Daseins nur durch die Seltenheit der Individuen ermöglicht haben.

Nun kommen wir zu einem besonders bemerkenswerthen Punkt. In einem Falle scheint die Reaction der beiden Flüssigkeiten immer zum vollständigen Siege der einen Molekülgattung über die andere zu führen, nämlich dann, wenn die Molekülgattung Eigenschaften besitzt, oder annimmt, welche für ihre Erhaltung besonders günstig sind. Solcher Eigenschaften kommen insbesondere zwei vor. Die erste ist der gasförmige Zustand. Moleküle, welche gasförmig geworden, entfliehen, falls hierzu Gelegenheit geboten wird, dem Bereiche der begegnenden Moleküle und erhalten sich dadurch. Der zweite Fall ist der, wenn Moleküle sich zu festen Gruppen lagern können, welche, weil nicht mehr theilnehmend an der molecularen (fortschreitenden) Bewegung aus dem Bereiche der concurrirenden Moleküle treten und sich so der Rückbildung entziehen.

Hier nun wird die Analogie mit dem Princip der natürlichen Züchtung recht auffällig. — Suchen wir, um dies recht deutlich zu erkennen, zunächst die analogen Vorgänge auf, welche den in der Darwin'schen Theorie wichtigen Grundbegriffen der Vererbung und Anpassung correspondiren. — Die Vererbung ist ein Vorgang, bei welchem in steter Wiederkehr Individuen mit ähnlichen Eigenschaften entstehen. Unter den Molekülen giebt es nun freilich keine Fortpflanzung, aber einen Kreisprocess, der an der Stelle der Fortpflanzung und Vererbung bewirkt, dass immer wieder Moleküle mit ähnlichen Eigenschaften auftreten.

Die Anpassung beruht bekanntlich auf einer fortwährenden meist nur geringen, manchmal grösseren Abweichung der Eigenschaften der neu auftretenden Individuen (Variation), welche es ermöglicht, dass bei der Concurrenz der Individuen unter sich und im Kampfe mit äusseren Einflüssen auch solche Eigenschaften vorkommen, die sich durch Vortheilhaftigkeit auszeichnen und deshalb zur Bevorzugung der damit behafteten Individuen dienen. Indem im Kampfe ums Dasein die Individuen mit günstigen Variationen vorherrschend erhalten bleiben, erhalten sich auch die günstigen Variationen selbst und führen so zur Erscheinung der Anpassung.

Die Variation der Moleküle wurde schon oben besprochen; ebenso wurde vorhin angedeutet, dass es für Moleküle einer Flüssigkeit als günstige Variation anzusehen ist, wenn sie den Aggregatzustand wechseln. Es ist leicht einzusehen, welche Eigenschaften ein Molekül momentan haben muss, damit es geeignet wird, in festen oder in gasförmigen Zustand zu gelangen. Möglichst geringe Atom- und Molekültemperatur wird für erstere, möglichst hohe Atom- u. Molekültemperatur wird für die letztere Aggregatzustandsänderung günstig sein. Es erhalten sich also auch hier die extremen Formen, während die Mittelformen zu Grunde gehen.

So wie nun bei der natürlichen Züchtung eine ursprünglich nur an wenigen Individuen auftretende günstige Eigenschaft nach und nach auf alle Individuen übergeht (weil eben die anderen zu Grunde gehen), so muss auch in dem mit Molekülen gefüllten Raume diejenige Umsetzung, welche Moleküle hervorgehen lässt, die wegen ihrer Eigenschaften eine grössere Erhaltungsfähigkeit besitzen, überwiegend und allgemein werden. Die hierher gehörigen chemischen Thatsachen hat schon längst Berthollet hervorgehoben, indem er darauf hinwies, dass vorherrschend jene Reactionen stattfinden, welche mit Bildung eines Niederschlages oder Austreibung eines Gases verbunden sind. Dass z. B. schwefels. Kali mit Chlorbarium sich umsetzt, obwohl Schwefelsäure zu Kali stärkere Verwandtschaft hat als zu Baryt; dass z. B. die schwächere Phosphorsäure die stärkere Schwefels. bei jenen Temperaturen austreibt, bei welchen letztere verdampfen kann etc.

Ja, Berthollet hat bereits die Ansicht ausgesprochen, dass im ersten Momente stets nur eine partielle Reaction eintrete, welche dadurch zur totalen werde, dass die gefällten oder gasförmig gewordenen Verbindungen der Einwirkung der gelöst gebliebenen entzogen werden. Kurz, Berthollet war auf bestem Wege, die Theorie aufzustellen, die Vf. im Eingange besprochen hatte, und er wäre sicherlich zum Ziele gelangt, wenn ihm bereits die Ergebnisse der mechanischen Wärmetheorie und speciell die Theorie der Aggregatzustände von Clausius zu Gebote gestanden wären. So aber musste er bei den nicht weiter zerlegbaren Begriffen der Cohäsion und Elasticität stehen bleiben.

Kehren wir zur Ausführung der Analogie zurück. Wäre das durch die chemische Spannungsreihe ausgedrückte Gesetz allein maassgebend für die chemischen Vorgänge, so würde bald ein Endzustand eingetreten sein. Die stärksten Säuren hätten sich mit den stärksten Basen vereinigt, die schwächeren Verbindungen wären verdrängt worden durch die stärkeren.

Aehnliches würde in der belebten Welt eintreten, wenn nur das Recht des Stärkeren Geltung hätte. Allein dies ist glücklicher Weise nicht der Fall. Durch Vererbung und Anpassung haben z. B. Thierspecies die Eigenschaft erlangt, zu entfliehen oder sich zu verbergen. Dies macht die Fortexistenz auch der schwächeren Gebilde möglich. Ganz analog sind die Vorgänge, welche die Entstehung schwächerer, chemischer Verbindungen selbst unter Zersetzung stärkerer bei den in grossem Maassstabe stattfindenden Reductionsvorgängen ermöglichen.

Das ist die Reduction der Kohlensäure und des Wassers in den Pflanzen bei der Bildung der einfachsten „organischen" Verbindungen. Es ist hier nicht der Platz, es näher auszuführen, wie die Zersetzung dieser Verbindungen, welche sonst die höchsten Temperaturgrade erfordert, bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur einge-

leitet, sondern auch fortgeführt werden kann. Angenommen (beispielsweise), es sei die Ameisensäure die erste Verbindung, welche in der Pflanze aus Kohlensäure und Wasser unter Ausscheidung von Sauerstoff entsteht.* Wer ordnet nun die Atome des Kohlenstoffes, des Wasserstoffes und des Sauerstoffes so, dass sie Ameisensäure bilden? Antwort: „der Zufall!"

Schliesst man Wasserdampf mit Kohlensäure in einen Raum ein, so werden, ja müssen unter der ungeheuer grossen, jede Vorstellung weit übertreffenden Anzahl von Zusammenstössen hin und wieder einige vorkommen, welche die Entstehung von Ameisensäure ermöglichen. Es werden natürlich Milliarden von Zusammenstössen erfolglos sein; das einemal wird die Atomtemperatur von CO_2 zu niedrig sein, so dass sich O nicht abtrennen kann, das anderemal ist dies bei H_2O der Fall, das drittemal erhält das Gebilde durch den Stoss eine zu hohe Atomtemperatur, so dass es sich nicht halten kann etc. etc. Kurz es braucht ein besonders glückliches Zusammentreffen aller Bedingungen, welches natürlich sehr selten sein muss. Nach den Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung muss es aber doch irgend eine, wenn auch enorm grosse Zahl von Zusammenstössen geben, auf welche ein günstig verlaufender Fall trifft, wodurch Ameisensäure entsteht.

Es besteht zwischen der Zahl der Stösse und der Zahl der dadurch erfolgten Bildungen ein ebensolches Missverhältniss, wie in der organischen Natur zwischen der Anzahl der Keime und der Anzahl der zur Ausbildung (und Fortpflanzung) gelangenden Individuen.

Die durch „Zufall" entstandenen ersten Ameisensäuremoleküle würden sich aber nicht bleibend erhalten oder vermehren, wenn man auch die Wärme ersetzte, welche bei ihrer Bildung verbraucht wurde. Denn ebenso oft als ein Ameisensäuremolekül entsteht, kommt durchschnittlich eines zur Zersetzung. Damit die entstandenen fortbestehen und vermehrt werden, müssen Bedingungen hergestellt werden, welche für die Erhaltung derselben günstig sind. Es muss z. B. durch irgend einen Vorgang die gebildete Ameisensäure entführt oder fixirt werden. (Siehe diesbezüglich: D. J. Sachs, Lehrb. d. Botanik 1868. S. 536). Dann wird nach und nach und zwar im Grunde genommen wirklich auf dem Wege des sogen. Zufalles das eintreten, was von vornherein ganz und gar nicht als eine „zufällige" Erscheinung möglich schien, was man vielmehr als eine mit bewusstem Zwecke ausgeführte Reaction auffassen musste: es wird eine beliebig grosse Menge von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen sich aus ihrer bisherigen Anordnung loslösen und in jene neue, complicirte Anordnung zusammentreten, die Ameisensäure genannt wird.

Damit sind wir nun bei dem Punkte angelangt, der Eingangs angedeutet wurde, dass es nämlich mit Hülfe der Theorie der Concurrenz der Moleküle gelingt, scheinbar absichtliche, insbesondere scheinbar bewusst zweckmässige Vorgänge innerhalb der unorganischen Natur zu erklären. Vf. hat dies zwar schon in seiner früheren Abhandlung gezeigt, indem er die sogen. prädisponirende Wahlverwandtschaft erklärte.** Der Name „Prädisponiren" drückt es deutlich aus, dass die betreffenden Vorgänge den Schein eines mit bewusstem Zwecke ausgeführten Handelns an sich

---

*Es soll damit durchaus nicht behauptet werden, dass wirklich die Ameisensäure die zuerst gebildete Verbindung sei, oder dass überhaupt eine bestimmte Verbindung immer die erste sei.

**Z. B. die Chemiker kennen viele Fälle, in welchen die Bildung einer Säure durch Anwesenheit einer Basis befördert wird, mit der sich dann die Säure verbinden kann. Die Basis prädisponirt also die anwesenden Moleküle die Säure zu bilden, damit sie dann durch dieselbe abgesättigt werden können. Wir können diesen Vorgang erklären, indem wir annehmen, dass durch die Molecularstösse auch ohne Anwesenheit der Basis kleine, vielleicht gar nicht nachweisbare Mengen der Säure entstehen, die auch fortwährend wieder zurückgebildet würden. Bei Anwesenheit der Basis wird das Verbindungsvermögen der Säure mit der letzteren zu einer nützlichen Eigenschaft, indem sie die gebundene Säure vor der Rückbildung beschützt und ihre Anhäufung esmöglicht. (Entstehung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Kalk.)

tragen. Eine andere Gruppe hierher gehöriger Erscheinungen, bei welchen eine gewisse Willkür vorhanden zu sein scheint, nämlich das Verhalten der übersättigten Lösungen, das scheinbar unmotivirte Explodiren mancher Präparate etc., hofft Vf. ebenfalls nächstens ähnlich erklären zu können.

Auf den Laien wird es stets am meisten den Eindruck eines bewusstzweckmässigen Handelns machen, wenn er sieht, wie die complicirtesten, regelmässigsten Anordnungen der Moleküle in den Krystallen und in den organischen Gebilden hervorgehen. Ueber das Wachsen der Krystalle hat Vf. früher* einige hierher einschlägige Andeutungen gegeben und er vermuthet, dass auch z. B. das Krystallinischwerden der Stahlaxen, die Metamorphisirung der Gesteine u. dgl. mit den hier besprochenen Principien im Zusammenhange stehen. Bezüglich der Bildung der organischen Verbindungen fügt er zu den oben gegebenen Ausführungen noch die Andeutung, dass wir, wenn auch weit davon entfernt, die Urzeugung völlig zu erklären, doch, wie er glaubt, um einen Schritt näher gekommen sind.

Treffen unter Milliarden von Stössen ein Mal Moleküle so zusammen, dass eine einfache organische Verbindung entsteht, so werden unter Milliarden von Milliarden Stössen auch complicirtere entstehen können. Ist die Zahl der Stösse unbegrenzt, so können wir auch keine Grenze setzen für die möglichen Bildungen.

Zum Schlusse noch einige allgemeine Gesichtspunkte über die Stellung des bei der Concurrenz der Moleküle stattfindenden Vorganges zu den grossen Veränderungen im Weltall**. Man hat das letztere nicht ohne Glück mit einer Uhr verglichen. Aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie hat man die Consequenz gezogen, dass die Weltuhr auch ein Mal ablaufen müsse. Ist das treibende Gewicht einer Uhr zu Boden gesunken, so ist alle vorhandene Arbeit in Wärme verwandelt, die nicht verwendbar ist, um das Gewicht wieder zu heben. Die Entropie (des Uhrwerkes) hat ihr Maximum erreicht. Was aber verzögert den Eintritt dieses Endes, indem es das Gewicht am schnellen Fallen hindert? Es ist das Pendel, welches, durch günstigen Zusammenstoss der Zähne mit dem Ankerhaken (Echappement) in Bewegung erhalten, bei jedem Schlage zu negativen Verwandlungen Anlass giebt, indem das Pendelgewicht gehoben wird u. auch im Räderwerke theilweise Arbeitsleistungen hervorgebracht werden, die einen Theil des Arbeitsverbrauches des sinkenden Gewichtes compensiren; die so hervorgebrachten periodischen Verminderungen der Entropie werden freilich durch ebenso grosse Vermehrungen derselben (beim Zurücksinken des Pendels) aufgewogen, so dass ihr Zuwachs im sinkenden Gewichte unverändert bleibt. Aber verlangsamt wird hierdurch die Zunahme der Entropie, ihr verfügbarer Betrag wird ausgenützt zu einer Reihe von Veränderungen und Bewegungen im Uhrwerke, die sich auf dem Zifferblatte offenbaren. Dem Steigen und dem Fallen des Pendels entspricht in der Natur der Pflanzen- und der Thierprocess.

Der Pflanzenprocess hält, durch die in ihm enthaltenen negativen Verwandlungen den Fortschritt der Entropie auf und ermöglicht dadurch eine vollkommnere Ausnützung des gesammten vorhandenen Verwandlungswerthes zu Gunsten der mannigfaltigen Bewegungen, welche den Reichthum der Naturerscheinungen darstellen. Wenn dies richtig ist, und wenn, wie Vf. zu zeigen versucht, das Wechselspiel der concurrirenden Moleküle es ist, welches die negativen Verwandlungen des Pflanzenprocesses einleitet, so könnten wir allenfalls das Gleichniss mit der Uhr dahin erweitern:

die allgemeine sog. Gravitation ist das sinkende Gewicht, der Pflanzen- u. Thierprocess sind die Pendelschwingungen und das Wechselspiel der concurrirenden Moleküle ist das Echappement der Weltuhr.

(Pogg. Ann. Jubelbd. 182.)

---

* In der Abhandlung: Neue Theorie der Regelation des Eises. Wien. Akademieber. 59. 1869.

** Die hier mitgetheilten Gesichtspunkte hat Vf. vor 2 Jahren in seinen Vorlesungen über Wärmelehre veröffentlicht.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 17. **Chemisches** 29. April 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Untersuchungen über die symmetrische Isomerie und über die vier Weinsäuren, von BERTHELOT u. JUNGFLEISCH. — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Obermayer, Ueber die *Ausbreitungserscheinungen einiger Lösungen von Anilinfarben* auf Wasser. Löst man reichliche Mengen von Fuchsin oder Anilinblau mit käuflichem Anilin in einer Eprouvette, unter 10 bis 15 Minuten lang fortgesetztem Kochen, so zeigen Tropfen der so erhaltenen dickflüssigen Auflösungen auf Wasser ganz eigenthümliche Ausbreitungserscheinungen. Taucht man einen Glasstab in eine dieser Lösungen und bringt so dieselbe mit der Wasseroberfläche in Berührung, so trennt sich die Lösung nur allmälig vom Glasstabe. Es bildet sich eine intensiv gefärbte kreisförmige Scheibe, an deren Umfange, namentlich bei Anilinblau, 4 bis 5 deutlich ausgebildete Newton'sche Farbenringe auftreten. Ausserhalb dieser letzteren zerreisst der Rand der Scheibe und es entstehen farbige Strahlen von nahezu gleicher Breite, die mit ziemlicher Geschwindigkeit radial und fast geradlinig fortschiessen. Mit Beendigung der Ausbreitungserscheinung verschwindet die centrale Scheibe und die Strahlen sind von einander vollkommen getrennt. Sie werden durch ausserordentlich zarte Häutchen gebildet, die sich sofort krümmen und mannigfaltig zerreissen, sobald sie gegen die Begrenzung der Wasseroberfläche und dann gegen einander stossen. Hatte man mit dem Glasstabe eine reichliche Menge Flüssigkeit aufgenommen und lässt diese so lange abfliessen, als noch Ausbreitung erfolgt, so bedeckt sich endlich die ganze Flüssigkeitsoberfläche mit den mannigfaltigst zerrissenen Häutchen und in der Mitte der ganzen Ausbreitungserscheinung bildet sich eine unregelmässigere dickere Haut. Alle Häutchen zeigen den Metallglanz der betreffenden Farbe und zwar um so stärker, je dicker sie sind; häufig erscheinen sie durch das Nachdringen anderer Häutchen zusammengeschoben und äusserst zart gefaltet.

Der Verlauf der Ausbreitungserscheinungen hängt sehr von der Ausdehnung der Wasseroberfläche ab, auf der man operirt. In einem Bottiche von nahezu einem Meter Durchmesser erhielt Vf. mit Anilinblau die Strahlen fast vollkommen geradlinig, 35 bis 45 Cmtr. lang und 4 Cmtr. breit; in einer Blechwanne von 80 Cmtr. Länge und 60 Cmtr. Breite, 25 bis 30 Cmtr. lang u. 3 Cmtr. breit; in einer Porcellanschale von 40 Cmtr. Durchmesser konnte sich die Erscheinung nicht mehr vollständig ausbilden, häufig traten Strahlen von wenigen Millimetern Breite auf, die sich der gehemmten Fortbewegung halber sehr bald zerstückelten. Die Anzahl der Strahlen lag sonderbarer Weise stets zwischen 12 und 15. Zwischen den vollkommen ausgebildeten Strahlen zeigt sich die Wasseroberfläche noch unverändert und es breiten sich neue Quantitäten von Lösungen unter derselben Erscheinung wie auf kleinen Wasseroberflächen aus. Setzt man dem Anilin, in welchem man Fuchsin zu lösen beabsichtigt, etwas Salzsäure zu, so geben Tropfen dieser Flüssigkeit keine Strahlen, sondern unregelmässig zerrissene Häutchen, die sich mit ziemlicher Geschwindigkeit radial fortbewegen und eine ausserordentlich zarte Figur bilden, welche an das Ansehen eines mannigfaltig verästelten Blattes erinnert. Der verschieden vertheilte Metallglanz scheint auf sehr ungleiche Dicke dieser Häutchen hinzuweisen. Das im Wasser schwer lösliche Rohanilin, wie es dargestellt wurde, als die Anilinindustrie sich zu ent-

wickeln begann, zeigt eine ganz ähnliche, jedoch viel überraschendere Ausbreitungserscheinung.

Die Strahlenbildung in den früher mitgetheilten Versuchen erklärt sich sofort, wenn man annimmt, dass nicht die Lösungen auf der Wasseroberfläche auseinander fliessen, sondern dass die Theilchen der Wasseroberfläche selbst sich radial auseinander bewegen. Es wird hierdurch die Consistenz der centralen Flüssigkeitsschicht überwunden und die Ränder derselben reissen ein. Es ist diese Erklärung im vollen Einklange mit der von Van der Mensbrugghe gegebenen (Mémoires couronnés de l'acad. de Belgique 1869. **34**) u. durch zahlreiche Versuche bestätigten Erklärung der Bewegungserscheinungen auf der Oberfläche von Flüssigkeiten. Es wird hiernach die Spannung in der Oberfläche einer Flüssigkeit durch das Daraufbringen eines Tropfens einer anderen Flüssigkeit von geringerer Oberflächenspannung vermindert und zur Bewegung der Oberflächentheilchen nach jenen Richtungen Veranlassung gegeben, wo noch die ursprüngliche Spannkraft herrscht. Die angeführten Versuche über die strahlenförmige Ausbreitung der besprochenen Lösungen bilden eine neue Bestätigung der Van der Mensbrugghe'schen Ansicht und geben einen eclatanten *Vorlesungsversuch.* (Pogg. Ann. **151.** 130.)

A. Barthélemy, Ueber *Vibrationen von Wasserflächen* von bestimmter Form. (Ann. chim. phys. [5] **1.** 100.)

O. E. Meyer, Theorie der *elastischen Nachwirkung.* (Pogg. Ann. **151.** 108.)

F. Braun, Ueber *elastische Schwingungen*, deren Amplituden nicht unendlich klein sind. (Pogg. Ann. **151.** 51.)

John Tyndall, Vorläufige Mittheilung über eine Untersuchung der *Fortpflanzung des Schalles durch die Atmosphäre.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 668.)

H. W. Dove, Ueber die *meteorologischen Unterschiede der Nord- und Südhälfte der Erde.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 661.)

A. Lehnebach, Bestimmung des *Emissionsvermögens schwarzer Körper* mittels der eiscalorimetrischen Methode. (Pogg. Ann. **151.** 96.)

E. Wiedemann, Ueber die *elliptische Polarisation des Lichtes* und ihre Beziehung zu den Oberflächenfarben der Körper. (Pogg. Ann. **151.** 1.)

K. Vierordt, Die graphische Darstellung der *Absorptionsspectren.* (Poggend. Ann. **151.** 119.)

V. Wartha, Vorläufige Mittheilung über die *Herstellung constanter Normalflammen.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 103.)

A. Kundt, Temporärer *Dichroismus*, hervorgebracht durch Zug. (Poggend. Ann. **151.** 125.)

H. Topsoe u. **C. Christiansen**, *Optische Untersuchungen* über einige Reihen *isomorpher Substanzen.* (Ann. chim. phys. [5] **1.** 5.)

Abria, Studien über *Doppelbrechung.* Verification des *Huyghen'schen Gesetzes.* (Ann. chim. phys. [5] **1.** 289.)

W. Hankel, Ueber die *thermoelektrischen Eigenschaften des Topases, des Schwerspathes* und des *Aragonits.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 649.)

K. Antolik, Ueber das *Gleiten der elektrischen Funken.* (Pogg. Ann. **151.** 127.)

D. Mendelejew, Ueber die Nothwendigkeit und Zweckmässigkeit der *Annahme des metrischen Systemes der Temperaturmessung* für genaue wissenschaftliche Untersuchung. (Ber. Chem. Ges. **7.** 126.)

A. L. Holz, Eine Untersuchung über *Stabmagnetismus.* (Pogg. Ann. **151.** 69.)

A. Paalzow, Ueber die *elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten.* (Pogg. Ann. Jubelbd. 643.)

D. Mendelejew, Ueber das *Zerspringen von Glasröhren.* Die Widerstandsfähigkeit der Glasröhren gegen inneren Druck hängt von der Wandstärke insofern ab, als sowohl dickere wie auch dünnere Röhren leichter platzen als solche von einer bestimmten günstigen Wandstärke. So platzen vollständig reine Röhren bei einer Stärke von 3 bis 4 Mmtr. unter einem Drucke von 100—140 Atmosphären, bei einer Dicke von 1,3—1,9 Mmtr. aber erst bei 140—200 Atm. Ueberhaupt ist für das Zerplatzen der Röhren durch Zerreissen ein Druck von 400 Kilogrm. per Quadratcmtr. des Querschnittes erforderlich. (Ber. Chem. Ges. **7.** 126.)

2. Allgemeine Chemie.

D. Mendelejew, Bemerkungen zu Groshans' Betrachtungen über die *Natur der Elemente.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 128.)

Alex. Naumann, Zur Erklärung von *Siedepunktsverschiedenheiten metamerer Körper.* Die Gestalt der Moleküle wird durch die Art der Atomgruppirung bedingt. Moleküle mit kettenförmiger Aneinanderlagerung haben eine lang gestreckte Form, wogegen andere mit Seitenketten je nach der Zahl derselben sich mehr und mehr der Kugelgestalt nähern. Hierdurch wird in dem Flüssigkeitsmoleküle, welches man als aus einer Gruppe einer grösseren Anzahl von Gasmolekülen bestehend annimmt, ein verschieden starker Zusammenhalt der

letzteren bewirkt, indem bei lang gestreckten Gasmolekülen die Berührung eine innigere ist, als bei den mehr kugelförmigen. Daher müssen metamere Körper einen um so niedrigeren Siedepunkt haben, je mehr Seitenketten sie enthalten. Vf. stützt seine Ansicht durch Anführung einer grösseren Menge von Beispielen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 173.)

Alex. Naumann, Ueber den *Einfluss der Stellung des Sauerstoffes auf den Siedepunkt.* Eine vergleichende Betrachtung sauerstoffhaltiger metamerer Verbindungen führt zu folgender Erkenntniss. Je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Structur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger liegt der Siedepunkt. Der Grund dieser Regelmässigkeit lässt sich darin finden, dass bei der Gruppirung der Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen um so mehr die gleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, die Sauerstoffatome des einen zu den Sauerstoffatomen des anderen u. die Kohlenstoffatome des einen zu den Kohlenstoffatomen des anderen in grössere Annäherung kommen, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte hin gestellt ist. Dagegen bedingt die Stellung des Sauerstoffes nach aussen hin eine häufigere wechselseitige Berührung der ungleichartigen Atome der verschiedenen Einzelmoleküle, der Kohlenstoffatome des einen Gasmoleküles mit dem Sauerstoffe des anderen und umgekehrt. Dabei hätte man zur näheren Erklärung anzunehmen, dass die Nebeneinanderlagerung der zusammentretenden Gasmoleküle mit ihnen gleichartigen Atomen kein so festes Aneinanderhaften zu einem Flüssigkeitsmoleküle zur Folge habe, wie die Nebeneinanderlagerung der ungleichartigen Atome. (Ber. Chem. Ges. **7**. 206.)

P. A. Favre, Thermische Untersuchungen über die *Condensation von Gasen* durch feste Körper u. die Wärmeentwickelung dabei. Relationen dieser Erscheinungen mit der *Verflüssigungs-* und *Erstarrungswärme der Gase.* (Ann. chim. phys. [5] **1**. 209.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

G. Gustavson, Ueber *Jodkohlenstoff*. Vf. erhielt durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff (CCl_4), der mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt war, und einer gesättigten Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff rothe Krystalle, die Jod- und Kohlenstoff enthalten. Die Jodbestimmung gab Zahlen, die vollständig mit dem procentischen Gehalte des Jodes in Jodkohlenstoff übereinstimmen. Chlor verdrängt vollständig das Jod aus dieser Verbindung und bildet CCl_4. Beim Kochen des Jodkohlenstoffes mit Wasser bildet sich Jodoform. (Ber. Chem. Ges. **7**. 128.)

Lasarenko, Ueber das *Ceten*. Das aus dem Walrath und aus dem Cetylalkohol dargestellte Ceten hat alle Anzeichen einer reinen chemischen Verbindung. Man kann es daher nicht als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe betrachten, wie neuerlich Elissafoff (C.-Bl. 1873. 725) angegeben hat. Es ist in Alkohol sehr wenig löslich u. giebt mit Schwefelsäureanhydrid *Sulphocetensäure*, deren Kalisalz, $C_{16}H_{31}SO_3K$, in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 105—110° schmelzen und sich in 98—99 Thln. Wasser lösen. Es wurden ferner untersucht die Salze des Magnesiums, Bariums, Strontiums, Nickels, Kupfers, Silbers etc., die meist gut krystallisiren. (Ber. Chem. Ges. **7**. 125.)

M. Nencki, Ueber einige *Verbindungen des Aldehyds:* Aethylidenbenzamid, Aethylidenuretan, Diäthylidensulphoharnstoff. (Ber. Chem. Ges. **7**. 158.)

E. Paterno und **A. Oglialoro**, Durch die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloral* haben die Vff. nicht das von Brasson beschriebene Sulphhydrat erhalten können; es entstand vielmehr in allen Fällen die Verbindung $(CCl_3CH.OH)_2S$, welche bereits Hagemann (C.-Bl. 1872. 259) bei Anwendung von ätherischen Chlorallösungen erhalten hatte. Diese Verbindung ist in kaltem Chloroform wenig löslich, schmilzt gegen 128° und erleidet beim Destilliren theilweise Dissociation. Auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure und mit Phosphoroxychlorid erfolgt Zersetzung in die Componenten. Beim Erhitzen mit PCl_5 bildet sich C_2HCl_5 (Pentachloräthan) wohl nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CCl_3.CH.OH\\CCl_3.CH.OH\end{matrix}\right\}S + 3\,PCl_5 = 2\,HCl + 2\,POCl_3 + PSCl_3 + 2\,C_2HCl_5.$$

Wird wasserfreies Chloral mit P_2S_5 in geschlossenem Rohre auf 160—170° erhitzt, so erfolgt eine complicirte Reaction. Aus dem unter 93° kochenden Destillate kann eine ziemliche Menge (gegen 35 p. c. des Chlorals) von bei 87—88° siedendem Trichloräthylen, C_2HCl_3, abgeschieden werden. Heisses weingeistiges Kali wirkt auf C_2HCl_3 ein, und es entsteht ein Oxyäthylderivat, $CCl_2 = CH(O.C_2H_5)$, welches bei 125—127° siedet. (Gazz. chim. **3**. 533; Ber. Chem. Ges. **7**. 80.)

G. Wyss, Ueber die Einwirkung von *Schwefelwasserstoff auf Chloralhydrat.* Vf. erhielt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf conc. wässerige Lösung von Chloralhydrat seideglänzende Krystallschuppen von merkaptanähnlichem Geruche, in salzsäure-

haltigem Wasser weit weniger leicht zersetzbar als in reinem, in dem sie sich unter Zersetzung lösen. Sie werden in allen Verhältnissen von Alkohol und Aether, sowie von Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, obgleich weniger leicht, aufgenommen und krystallisiren in schön ausgebildeten rhomboëdrischen Formen heraus; unter Zersetzung schmelzen sie zwischen 127 und 128°. Ammoniak, sowie Ammoniumcarbonat bewirken in den Auflösungen ein Dunkelrothbraunwerden der Flüssigkeit, aus der sich ein amorpher Niederschlag nach längerem Stehen absetzt. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_4Cl_6SO_2$. Zur näheren Erkennung der Constitution dieses Körpers behandelte Vf. ihn in einem Kolben mit aufgerichtetem Kühler mit Chloracetyl. Es entwichen Ströme von Salzsäure unter Verbreitung eines stechenden unangenehmen Geruches; zur Unterstützung der Reaction wurde zuletzt gelinde erwärmt. Das Einwirkungsproduct, mit Wasser behandelt, lieferte eine ölige Flüssigkeit, die bei längerem Auswaschen zu einer sich fettig anfühlenden unerquicklichen Masse erstarrte. In Alkohol gelöst, krystallisirt der Körper beim Verdunsten in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen heraus. Dieses Acetylderivat schmilzt bei 78°, wird von Benzol und Chloroform leicht gelöst, von Wasser kaum merklich; Säuren u. Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur greifen es nicht an. Die Analyse ergab $C_8H_8Cl_6O_4S$. Demnach wirken 2 Mol. Chloracetyl auf 1 Mol. der schwefelhaltigen Substanz ein, lagern sich an zwei vorhandene OH-Gruppen an, und unter Abspaltung von Salzsäure entsteht das Diacetylderivat. Das ursprüngliche Product hat demnach die von Hagemann angegebene Zusammensetzung $S(CH.OH-CCl_3)_2$. (Ber. Chem. Ges. 7. 211.)

A. Steiner, Ueber eine *Molecular-Verbindung* der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff. Wenn man Essigsäure mit trocknem Bromwasserstoffe sättigt und unter guter Abkühlung Brom hinzufügt, so erstarrt das Ganze zu einer in Nadeln, oft auch in dicken, ziemlich grossen Tafeln krystallisirenden Masse, welche bei +8°C. unter gleichzeitigem Zerfallen in ihre Bestandtheile schmilzt; durch Wasser wird die Verbindung zersetzt; Kalilauge giebt essigs. Brom und broms. Kali. Die Analyse ergab die Formel $(C_2H_4O_2)_2Br_2HBr$. Bromessigsäure giebt eine ähnliche Molecularverbindung. (Ber. Chem. Ges. 7. 184.)

A. Steiner, Neue *Synthese der Bernsteinsäure.* Ein Versuch, um aus Chlorkohlensäureäther, Bromessigsäure und Silberstaub Malonsäure zu erhalten, gelang nicht. Dagegen beobachtete Vf. eine Umsetzung zwischen Bromessigsäure und Silber, unter Entstehung von Bromsilber u. Bernsteinsäure nach $2(CH_2Br.COOH) + Ag_2 = C_2H_4 = (COOH)_2 + 2AgBr$. Ein grosser Theil der Bromessigsäure geht indess nicht in Bernsteinsäure über, sondern erleidet eine anderweitige Zersetzung, indem ein noch bromhaltiger, übelriechender flüssiger Körper entsteht, dessen Untersuchung Vf. in Aussicht stellt. (Ber. Chem. Ges. 7. 184.)

A. P. N. Franchimont, Zur *Darstellung der Malonsäure.* Diese gelingt durch Einwirkung von Cyankalium auf Bromessigäther leichter als unter Anwendung von Chloressigäther. (Ber. Chem. Ges. 7. 216.)

H. Vohl, Ueber die *Nitroverbindungen des Inosits:* Trinitroinosit, $C_6H_9(NO_2)_3O_6$, und Hexanitroinosit, $C_6H_6(NO_2)_6O_6$. (Ber. Chem. Ges. 7. 106.)

Reihe der aromatischen Körper.

Th. Petersen, Zur *Constitution der Benzolkörper.* (Ber. Chem. Ges. 7. 58.)

V. Meyer u. **C. Wurster**, Ueber einige *Abkömmlinge des festen Dibrombenzols.* (Ann. Chem. Pharm. 171. 57; C.-Bl. 1872. 627.)

G. Pisati und **E. Paterno**, Bestimmung des spec. Gewichtes verschiedener *Cymole*, des *Cumols* und des *Benzols.* (Gazz. chim. 3. 551; Ber. Chem. Ges. 7. 82.)

E. Paterno, *Einwirkung der Schwefelsäure auf Campher-cymol.* Aus dem Producte dieser Einwirkung hat Vf. zwei verschiedene Barytsalze erhalten, ein weniger lösliches mit $1H_2O$ und ein löslicheres mit $3H_2O$. Das dem letzteren entsprechende Bleisalz enthält ebenfalls $3H_2O$. (Gazz. chim. 3. 543: Ber. Chem. Ges. 7. 81.)

E. Paterno und **P. Spica** haben gefunden, dass die Sulphosäure aus nach Riban's Angabe dargestelltem *Terebencymol* Baryt- und Bleisalze mit $3H_2O$ liefert. Dies, sowie die vorhergehende Mittheilung sprechen zu Gunsten der Identität beider Cymole unter sich u. mit dem Cumocymol. (Ber. Chem. Ges. 7. 81.)

G. Schultz, Ueber *Derivate des Diphenyls:* Nitrodiphenyl, $C_{12}H_9NO_2$, Amidodiphenyl, $C_{12}H_9NH_2$, Diphenylmonosulphosäure, Diphenylphenol, Chlordiphenyl, Bromnitrodiphenyl. (Ber. Chem. Ges. 7. 52.)

C. Hintze, Krystallographische Untersuchungen über *Naphtalinderivate.* (J. prakt. Chem. [N. F.] 8. 251.)

Th. Bolas, Ueber *Chlor-* u. *Jodanthracen.* (Chem. N. 28. 167.)

J. Riban, Ueber das *Tereben* und die *Umwandlung desselben in Cymol.* Vf. beansprucht in Bezug auf die Mittheilung von Orlowski (C.-Bl. 1874. 51) unter Hinweisung auf seine früheren Angaben (C.-Bl. 1873. 322) die Priorität. Ferner widerlegt er die Einwände, welche ihm von Wright (Journ. Chem. Soc. [2] 11. 70) in Bezug auf die Umwandlung des

Terpentinöles in Cymol gemacht worden sind und hält seine früheren Schlussfolgerungen aufrecht: 1. dass das Terpentinöl bei der Destillation mit Schwefelsäure Tereben u. Cymol neben Schwefligsäureanhydrid und Wasser giebt, und 2. dass das Tereben selbst schon in der Kälte unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Cymol übergeht, nach $C_{10}H_{19} + SO_4H_2 = C_{10}H_{14} + SO_2 + 2H_2O$. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21.** 3 u. 4; Ber. Ch. Ges. **6.** 1557.)

Rud. Fittig, Das dem Dinitrobenzol entsprechende *Nitrophenol*. (Ber. Chem. Ges. **7.** 179.)

C. Wurster, Ueber die *Constitution des Dinitrobenzols*. (Ber. Chem. Ges. **7.** 148.)

A. Osten, Ueber *Abkömmlinge des Diphenyls:* Mononitrodiphenyl, Monamidodiphenyl und dessen Salzsäure-, Schwefelsäure-, Oxalsäure- und Salpetersäuresalz, sowie das salzs. Chlorplatindoppelsalz desselben, ferner Monohydroxyldiphenyl und Acetamidodiphenyl. (Ber. Chem. Ges. **7.** 170.)

Br. Radziszewski, Ueber die *Constitution des Phenylbromäthyls* und der von ihm abgeleiteten Kohlenwasserstoffe (vergl. C.-Bl. 1873. 519). Nach der Zincke'schen Methode stellte Vf. aus undestillirtem Phenylbromäthyl den Kohlenwasserstoff $C_6H_5—C_2H_4—C_6H_4—C_2H_5$ dar, der durch Oxydation neben geringen Mengen Benzoë- und Terephtalsäure als Hauptproduct Parabenzoylbenzoësäure gab. Da die Entstehung der letzteren schwierig zu erklären war, so versuchte Vf. das Phenylbromäthyl in den entsprechenden Alkohol umzuwandeln. Dasselbe gab, in Eisessig gelöst und mit trocknem Silberacetate behandelt, das Phenyläthylacetat, welches bei 213—216° siedet, angenehm nach Jasmin riecht und ein spec. Gew. von 1,05 bei 17° C. hat. Dieser Aether, mit einer wässerigen Lösung von Aetznatron behandelt, giebt einen bei 202—204° siedenden Alkohol. (Berthelot giebt für seinen Styrolenalkohol eine Siedetemperatur von 225° C. an, welche die theoretische Siedetemperatur für den entsprechenden Normalalkohol ist.) Jener Alkohol liefert bei der Oxydation keine Phenylessigsäure, sondern verwandelt sich leicht in eine neutrale Flüssigkeit, welche ohne Zweifel Acetophenon ist; er ist also ein secundärer Alkohol, identisch mit dem von A. Emmerling und C. Engler durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon erhaltenen Alkohol. Es folgt daraus, dass dem Phenylbromäthyl die Formel $C_6H_5—CHBr—CH_3$ entspricht. Phenylbromäthyl mit alkoholischem Cyankalium erhitzt, giebt Styrol, Metastyrol, andere vom Vf. noch nicht näher untersuchte Producte und eine nur geringe Menge eines Nitrils, welches mit Aetzkali eine flüssige Säure liefert (*Hydroatropasäure?*) — Mit Benzol und Zinkstaub versetzt, giebt das Phenylbromäthyl einen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{14}$, bei 268—270° siedend. Dieser liefert mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure Benzophenon; er ist also *Diphenyläthan* (Goldschmiedt)

$$\begin{array}{c} C_6H_5—CH—C_6H_5. \\ \cdot \\ CH_3 \end{array}$$

Dabei bildet sich zugleich ein weisser, fester, angenehm riechender Körper, über welchen Vf. später Näheres mittheilen wird. Hiernach ergiebt sich die Constitution des oben erwähnten Kohlenwasserstoffes als:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—C_6H_4—CH_2—CH_3, \\ \qquad\quad\;\; \cdot \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

und er ist ein Homologes des Diphenyläthans. (Ber. Chem. Ges. **7.** 140.)

Dianin, Ueber die Einwirkung von *Eisenchlorid auf die isomeren Naphtole*. Zu seiner früheren Mittheilung (C.-Bl. 1873. 787) giebt Vf. einige Ergänzungen. Die von ihm erhaltenen Oxydationsproducte der Naphtole, die α- und β-Verbindung $C_{20}H_{14}O_2$, erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Dinaphtole, da man bei der Behandlung der β-Verbindung mit Benzoylchlorid zwei Producte erhält: $C_{20}H_{13}(C_7H_5O)O_2$ und $C_{20}H_{12}(C_7H_5O)_2O_2$. Die erste Verbindung krystallisirt in rhombischen Blättchen und schmilzt bei 240°, die zweite giebt vierseitige Prismen, die bei 160° schmelzen. Beide wurden durch eine alkoholische Lösung von Aetzkali in Benzoësäure und β-Dinaphtol zersetzt. (Ber. Chem. Ges. **7.** 125.)

E. Schmidt, Ueber *Nitroanthracen*. Vf. berichtigt seine frühere Mittheilung (C.-Bl. 1873. 3), indem sich herausgestellt hat, dass das dort erwähnte Bolley-Tuchschmid'sche Mononitroanthracen, welches er zum Ausgangsmaterial seiner Versuche gemacht hatte, kein einfaches Nitroproduct des Anthracens ist, sondern eine Doppelverbindung von Dinitroanthrachinon mit Chrysen, und dass ferner der bei der Reduction dieser Verbindung auftretende Kohlenwasserstoff kein isomeres Anthracen, sondern ganz *reines Chrysen* ist, welches nur durch seine Reinheit von dem bisher als solchem stets mehr oder minder mit einer gelben Substanz verunreinigten Kohlenwasserstoff sich anscheinend verschieden zeigte. (Ber. Chem. Ges. **7.** 200.)

E. Schmidt, Ueber *Reindarstellung des Phenanthrens*. Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich wegen der Eigenschaft, in alkoholischer Lösung von Salpetersäure wenig oder gar nicht angegriffen zu werden, leicht von anderen Körpern, namentlich dem Anthracen, trennen. Löst man zu diesem Zwecke die betreffenden Gemenge in Alkohol von ca. 80 bis 85 p. c., wobei hauptsächlich Phenanthren aufgenommen wird, und kocht die filtrirte Lösung einige Zeit lang mit einer dem Kohlenwasserstoff äquivalenten Menge Salpetersäure und lässt dann erkalten, so scheidet sich zunächst alles Anthracen als Anthrachinon u. Dinitro-

anthrachinon in Gestalt eines harzigen Kuchens ab, u. erst bei weiterer Abkühlung erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von unverändertem Phenanthren. (Ber. Chem. Ges. **7**. 205.)

Jul. Post u. **Fr. Brackebusch,** Ueber *Brom- u. Jodnitrosulphophenol* aus sog. Orthonitrophenol. (Ber. chem. Ges. **7**. 167.)

C. Wurster u. **G. Ambühl,** Ueber *isomere Dinitrobenzoesäuren* und ihren Zusammenhang mit den Propylendiaminen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 213.)

Br. Radziszewski u. **A. Sokolowski,** Ueber die Einwirkung von *Schwefel auf benzoës. Barium.* Bei dieser Reaction erhielten die Vff. Benzol, Benzoësäure (möglichen Falles von einer Oxydation von Benzaldehyd herrührend, welcher nach einer Privatmittheilung von Znatowicz bei der Destillation von benzoës. Barium mit Schwefel erhalten wurde) Diphenyl mit dem Schmelzp. 70,5° C., Benzophenon mit dem Schmelzp. 46° und dem Siedep. 300°, ferner eine hochsiedende Mercaptanverbindung, im Rückstand Kohle und Bariumsulphid, und ausserdem Gase, unter denen Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd nachgewiesen werden konnten. Niemals aber bildete sich, wie Frankuch (C.-Bl. 1872. 760) angiebt, Tolan. (Ber. Chem. Ges. **7**. 143.)

P. Jannasch, Oxydation der aus flüssigem synthetischen Dimethylbenzol erhaltenen *Orthotoluylsäure* mit Chromsäure. Hierbei entsteht keine Isophtalsäure, sondern nur eine leicht verbrennende Säure, jedenfalls Phtalsäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 110.)

N. Menschutkin, Ueber die *Dimethylparabansäure.* Diese von Strecker aus parabans. Silber u. Jodmethyl erhaltene Säure krystallisirt in Plättchen u. schmilzt bei 145—146°. Mit alkoholischer Ammoniaklösung giebt sie das *Amid der Dimethyloxalursäure,* $C_2O_2N(CH_3)[CO(CH_3)HN]H_2N$, das in Nadeln krystallisirt und bei 223,5° schmilzt. Wässeriges Ammoniak giebt Anfangs dieselbe Verbindung, dann tritt aber eine Zersetzung ein. Das Studium dieser Reactionen führte den Vf. zur Synthese der Derivate der der Parabansäure homologen Säure. Cyansäureäther vereinigt sich leicht (bei 100°) mit *Succinimid;* die erhaltenen Verbindungen sind dem äusseren Ansehen und den Eigenschaften nach sehr den soeben beschriebenen Derivaten ähnlich. Der *Aether der Succidcyansäure,* $C_4H_4O_2HN.CON(C_2H_5)O$, krystallisirt in Blättchen, die bei 98° schmelzen. Bei Einwirkung von alkolischem oder wässerigem Ammoniak erhält man das *Amid der Aethylsuccinursäure,* $C_4H_4O_2NH[CO.(C_2N_5)HN]H_2N$, das in Nadeln krystallisirt, Schmelzp. 199°. Ammoniak in wässeriger Lösung zersetzt beim Erhitzen diese Verbindung; über die dabei entstehenden Zersetzungsproducte werden Mittheilungen erfolgen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 128.)

Jul. Post u. **Fr. Brackebusch,** Ueber *substituirte Phenolsulphosäuren.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 163.)

H. Wichelhaus, Ueber *Kresolfarbstoffe.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 176.)

S. Cotton, Neue *Farbenreactionen des Phenols.* (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 8.)

E. Paterno u. **Mazzara,** Ueber *Bromphenol.* Bei Einwirkung von Brom auf Phenylacetat entsteht ein bei 245—250° siedendes und sich dabei etwas zersetzendes Monobromderivat, welches bei Zersetzung mittels Kali ein bei 239° siedendes flüssiges Bromphenol liefert. Aus diesem wird durch Salpetersäure ein Gemenge der bekannten zwei Bromnitrophenole erhalten. Die Vff. theilen vorerst nichts darüber mit, wie sich dieses Bromphenol zu dem von Cahours oder von Körner erhaltenen verhält oder ob eine der erwähnten Amidocuminsäuren mit der bereits von Cahours erhaltenen identisch ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 82.)

H. Kolbe, Synthese der *Paraoxybenzoësäure.* In Bezug auf seine frühere (C.-Bl. 1874. 4) Notiz theilt Vf. mit, dass man aus Phenol und Kohlensäure Paraoxybenzoësäure gewinnt, wenn man bei dem von Lautemann und ihm beschriebenen Verfahren Kalium statt Natrium anwendet. Doch ist es nicht gelungen, auf diese Weise, nämlich durch Auflösen von Kalium in siedendem Phenol in einer Kohlensäureatmosphäre sofort chemisch reine Paraoxybenzoësäure zu erhalten. Stets waren ihr kleine Quantitäten von Salicylsäure beigemengt. Vf. hat sich überzeugt, dass das von ihm benutzte Kalium etwas Natrium enthält. Mit chemisch reinem Kalium wird man voraussichtlich Salicylsäure-freie Paraoxybenzoësäure gewinnen. — Ein einfaches Mittel, die Paraoxybenzoësäure, welche zu diesem Zwecke zuvor von Krystallwasser befreit sein muss, von der Salicylsäure zu befreien, gewährt siedendes Chloroform, welches die Salicylsäure sehr leicht, von der Paraoxybenzoësäure, nur sehr wenig aufnimmt. Wie es kommt, dass Natrium mit heissem Phenol und Kohlensäure Salicylsäure, Kalium damit aber die isomere Paraoxybenzoësäure liefert, lässt sich gegenwärtig noch nicht erklären. (J. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 336.)

E. Paterno u. **Fileti,** Ueber *Derivate der Cuminsäure.* Als homogen sich erweisende Nitrocuminsäure liefert bei der Reduction zwei verschiedene Amidosäuren, welche beide aus Benzin krystallisirt erhalten werden. Aus Wasser umkrystallisirt liefert die eine bei 104,4° schmelzende Schuppen, die andere bei 129° schmelzende Nadeln. Auch die entsprechenden isomeren Oxysäuren sollen eingehender studirt werden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 82.)

Fr. Jenssen, Ueber die *Derivate der Paranitrotoluolsulphosäure.* Diese Säure, $C_7H_6NO_3SHO_3 + 2^1/_2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in gelben, schön ausgebildeten Prismen oder Säulen, sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; beim Erhitzen wird sie bei 130° weich und schmilzt bei 133,5; sie verliert alles Krystallwasser bei 125°. Dargestellt

wurden: das Barium-, Blei-, Kalium-, Ammoniumsalz, das Nitrotoluolsulphochlorid, das Nitrotoluolsulphamid, sowie die *Paraamidotoluolsulphosäure*, $C_7H_6NH_2SHO_3 + H_2O$, (identisch mit der von Buff beschriebenen rhomboëdrischen Amidotoluylensulphosäure) und deren Bariumsalz, die *Monobromamidotoluolsulphosäure*, $C_7H_5NH_2BrSHO_3$, u. deren Barium-, Silber- und Kaliumsalz. — Aus der Diazoverbindung, die Vf. nach Aschan gewonnen hat, sind nach der Griess'schen Methode die Toluolsulphosäure und deren Salze dargestellt worden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 55.)

P. Wagner, Ueber das ungleiche *Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 76.)

G. Vasca-Lanza, Ueber die Einwirkung von *Jodäthyl auf Tribenzylamin*. Beide Verbindungen wurden im Salzwasserbade erhitzt und ein in Alkohol lösliches, bei 190° schmelzbares, krystallisirtes Jodür erhalten, welches bei Behandlung mit Silberoxyd kein Oxydhydrat bildet, sondern wieder in die Componenten zerfällt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 82.)

W. H. Perkin, Ueber *Anthrapurpurin*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8**. 241; C.-Bl. 1873. 228. 251.)

A. W. Hofmann, Zur Geschichte des *Cörulignons*. Von G. Krell, Director der Holzessigfabrik zu Rübeland im Harz, erhielt Vf. ein Öel, welches unter den letzten Producten der Destillation des Buchenholztheeres auftritt. Aus diesem liess sich eine farblose, kreosotartig riechende, bei 270° siedende, mit den fixen Alkalien sowohl als auch mit Ammoniak zu krystallinischen Salzen erstarrende Flüssigkeit isoliren, welche, mit Kaliumdichromat zusammengebracht, sich rasch bräunt, um nach einigen Augenblicken zu einer verfilzten Masse violett schillernder Krystalle zu erstarren. Diese ergeben sich als identisch mit dem Cörulignon von Liebermann. (Ber. Chem. Ges. **7**. 78.)

O. Sigel, Ueber die Bestandtheile des *Arnicawassers* und des *ätherischen Arnicaöles*. (Ann. Chem. Pharm. **170**. 345.)

C. R. A. Wright, Ueber *salzsaures Narceïn*. Je nach der Concentration und der angewendeten Menge der Salzsäure, in welcher Narceïn gelöst wird, erhält man Krystalle von variabler Zusammensetzung. Bei Benutzung von 8—9 Aequivalenten verdünnter Säure wird ein Salz von der Zusammensetzung $\bar{N}.HCl, 3H_2O$, $[\bar{N} = C_{23}H_{29}NO_9]$ gewonnen, das sein Wasser bei 100° verliert; das wasserfreie Salz ist so hygroskopisch, dass es aus über Schwefelsäure getrockneter Luft mehr als 1 p. c. Wasser aufzunehmen vermag und schliesslich, einige Tage an der Luft gelassen, alles bei 100° entwichene Wasser zurückgewinnt. Löst man obiges Salz in Wasser, so bilden sich Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $6\bar{N}.HCl$ entspricht; durch Waschen und Digeriren kann der Gehalt an Chlor noch weiter herabgedrückt, allein niemals vollständig eliminirt werden, selbst nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Wird Narceïn eine Stunde lang bei 100° mit conc. Salzsäure behandelt, so verliert es ein Aeq. Wasser: $C_{23}H_{29}NO_9 = H_2O + C_{23}H_{27}NO_8$. Die neue Base ist amorph und giebt amorphe Salze. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1551.)

O. Hesse, Bemerkungen über *Opiumbasen*. Vf. wird durch vorstehende Mittheilung veranlasst, vorläufig Folgendes mitzutheilen. Narceïn krystallisirt aus seiner Lösung in Wasser von 60° mit 2 Mol. H_2O, welche leicht bei 100° entweichen. Wird dann das Alkaloid auf 115° erhitzt, so entlässt es weitere Mengen von Wasser, die, wenn die Temperatur auf etwa 140° steigt, schliesslich genau 1 Mol. betragen. Der nun erhaltene geschmolzene Rückstand ist kein Narceïn mehr. Die geschmolzene Masse löst sich ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure; allein diese Lösung liefert weder beim Verdampfen noch in anderer Weise Krystalle von Chlorhydrat, wie die angewandte Opiumbase. Der Abdampf-Rückstand ist amorph, löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird durch Ammoniak zersetzt, wobei sich die organische basische Substanz in Form von amorphen Flocken abscheidet. Die in vorbezeichneter Weise erhaltene Substanz hat viel Aehnlichkeit mit dem von Wright aus salzs. Narceïn bei 100° erzielten Producte; ob sie damit identisch ist, wird die weitere Untersuchung ergeben. Hier wie dort wird aus dem Narceïn 1 Mol. Wasser abgeschieden und anscheinend die Zersetzung durch die Gleichung $C_{23}H_{29}NO_9 = H_2O + C_{23}H_{27}NO_8$ ausgedrückt. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Reaction, wenigstens in dem vorliegenden Falle, nicht so einfach verläuft, als es hiernach den Anschein hat, indem es dem Vf. möglich war, aus dem Reactionsproducte bei dessen näherer Untersuchung zwei wohl charakterisirte, allerdings amorphe Basen abzuscheiden, während die Gegenwart einer dritten basischen Substanz wahrscheinlich gemacht wird. Ausserdem ist in dem Reactionsproduct eine Substanz enthalten, welche nicht zur Classe der Alkaloide gehört, und welche daran erkannt werden kann, dass sie mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung giebt, namentlich in alkoholischer Lösung. Dass fragliche Substanz nicht wohl Gallussäure sein kann, wie Pelletier vermuthete, dürfte schon daraus folgen, dass sie der sauren wässerigen Lösung nicht durch Aether entzogen werden kann. (Ber. Chem. Ges. **7**. 105.)

W. Zorn, Ueber *Cinchonin* und verwandte Verbindungen. Als das Resultat einer ausgedehnteren Untersuchung theilt Vf. Folgendes mit: Im Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und wahrscheinlich auch im Chinidin ist die Gruppe HO durch Chlor ersetzbar, und die bei

bei dieser Behandlung entstehenden Körper halten das Chlor mit grosser Energie fest. Durch die Eigenschaft des Chlorcinchonids, das Chlor selbst gegen nascirenden Wasserstoff nur unvollkommen auszutauschen, dagegen mit demselben Additionsproducte zu liefern, wurde Vf. zu der Untersuchung des Verhaltens des Cinchonins gegen nascirenden Wasserstoff veranlasst. Dieselbe zeigte, dass das *Cinchonin* fähig ist, sich mit zwei u. mit vier Atomen Wasserstoff direct zu verbinden und hierbei sich in Körper umzuwandeln, welche ein resp. zwei durch Aethyl ersetzbare Wasserstoffatome enthalten. Der durch Addition von vier Wasserstoffatomen aus dem Cinchonin entstehende Körper (das unkrystallisirbare Hydrocinchonin) erweist sich als eine stärkere Basis als das Cinchonin u. als viel reactionsfähiger als dieses, so dass aus demselben ausser einem Nitroderivat (mit $4NO_2$-Gruppen) und einem Chlorderivat (mit 6 At. Cl.) sich auch Spaltungsproducte, welche der Chinolinreihe anzugehören scheinen, bilden können. Das Cinchonin verhält sich demnach nascirendem Wasserstoff gegenüber, wie eine Nitrilbase, und so z. B. analog dem Acetonitril, welches bekanntlich bei der gleichen Behandlung in Aethylamin übergeht.

$$(C_2H_3)'''N + 4H = (C_2H_5)H_2N$$
Acetonitril — Aethylamin.

Ebenso verhalten sich die aus dem Cinchonin hervorgehenden Wasserstoffadditionsproducte wie secundäre, beziehungsweise primäre Aminbasen, indem sie ein resp. zwei Wasserstoffatome gegen Aethyl austauschen können. Die Auffassung des Cinchonins als Nitrilbase findet eine weitere Bestätigung durch die Thatsache, dass dasselbe keinen durch Aethyl ersetzbaren Wasserstoff enthält und sich mit Bromäthyl direct zu einer wohlcharakterisirten Ammoniumbase verbindet. Auf bedeutende Schwierigkeiten stösst man aber bei der Frage, ob hierbei das Cinchonin von dem Typus $R'''N$ (wobei R''' ein dreiwerthiges stickstoffhaltiges Radical darstellt) oder von dem Typus $R^{VI}N_2$ abzuleiten ist. Bei der ersten Annahme ist wohl sein Verhalten gegen Bromäthyl, sowie gegen nascirenden Wasserstoff leicht zu erklären. Dagegen steht mit derselben die anerkannte Zweisäurigkeit des Cinchonins, sowie die Zusammensetzung der aus seinen Wasserstoffadditionsproducten entstehenden äthylirten Derivate in Widerspruch; bei der anderen Annahme dagegen müsste sich dasselbe nothwendigerweise mit zwei Molekülen Bromäthyl zu einem Ammoniumsalze vereinigen, während dies erfahrungsmässig schon mit einem Molekül Bromäthyl stattfindet. Es ist ersichtlich, dass diese Frage sich jetzt noch nicht entscheiden lässt und erst dann zur Lösung gelangen kann, wenn die Eigenschaften der Nitrile höherer Ordnung und die der sog. Amidamine genauer bekannt geworden sind. Jedenfalls aber dürfte ausser bei den Chinaalkaloiden auch bei den meisten anderen Alkaloiden der genannte Weg der Wasserstoffaddition sich als ein allgemeiner empfehlen, um über die Bindungsverhältnisse des Stickstoffes in denselben einigen Aufschluss zu erhalten, wobei auch noch, nach dem Verhalten des Cinchonins zu schliessen, von den entstehenden Wasserstoffadditionsproducten eine grössere Zersetzbarkeit und selbst Spaltbarkeit sich erwarten liesse, und behält sich daher Vf. dessen Anwendung auf die übrigen Chinaalkaloide einstweilen vor, hofft aber, bald hierüber Weiteres mittheilen zu können. (J. prakt. Chem, [N. F.] **8**. 279.)

E. Baumann und **F. Hoppe-Seyler**, Ueber *Methylhydantoinsäure*. Diese Säure erhielten die Vff. durch Einwirkung von Sarkosin in wässeriger Lösung auf cyans. Kali und eine äquivalente Menge von schwefelsaurem Ammoniak bei ungefähr 40°, wobei Ammoniak entweicht und die Flüssigkeit saure Reaction annimmt; nach Abscheidung des dabei entstandenen schwefelsauren Kalis durch Alkohol, Uebersättigung der Lösung mit Barytwasser, Verdunsten, Verdünnen mit Wasser und Beseitigung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure wurde schliesslich nach Einengen des Filtrates durch Zusatz von starkem Alkohol das Barytsalz der Säure erhalten. Im Filtrate hiervon fanden sich Sarkosin, Harnstoff und *Methylhydantoin*, welches letztere nicht ein Product der Reaction von Sarkosin auf cyans. Ammoniak ist, sondern durch nachherige Abspaltung von Wasser aus der Säure gebildet war. — Dass die von Schultzen aus dem Harne der mit Sarkosin gefütterten Thiere erhaltene Substanz (C.-Bl. 1872. 628) mit der Methylhydantoinsäure identisch ist, darüber lassen seine Formel, die Zersetzung beim Erhitzen mit Barytwasser und die Bildungsweise keinen Zweifel. Schliesslich stellten die Vff. fest, dass, sowie Glykokoll und Harnstoff beim Kochen mit Barytwasser Hydantoinsäure geben, das Sarkosin unter gleichen Umständen in Methylhydantoinsäure übergeht. (Ber. Chem. Ges. **7**. 34.)

E. Salkowski, Ueber die Einwirkung von *Kaliumcyanat auf Sarkosin*. In der Sitzung der deutschen chem. Ges. zu Berlin vom 24. Nov. vor. J. hat Vf. bereits die Mittheilung gemacht, dass es ihm gelungen sei, Methylhydantoinsäure durch Einwirkung von gleichen Molekülen Sarkosin und Kaliumcyanat unter allmäligem Zusatze von Schwefelsäure darzustellen. Er macht jetzt folgende näheren Angaben darüber. Beim Erhitzen mit heiss gesättigtem Barytwasser auf 130—140° im zugeschmolzenen Rohre gab die Substanz Ammoniak, Kohlensäure und einen süsslich schmeckenden, sauer reagirenden Syrup, der reichlich Kupferoxydhydrat löst, allerdings nicht krystallisirt. (Es entstehen bei der Einwirkung von Baryt auf Sarkosin, und zwar schon beim langen Kochen mit Barytwasser,

unter Abspaltung von NH_3 Säuren, wahrscheinlich Homologe der Di- und Triglykolamidsäure, welche die Krystallisation des Sarkosins sehr verzögern.) Ein in grossen vierseitigen Prismen krystallisirendes Zinksalz derselben gab, bei 100° getrocknet, 24,7 p. c. Zn. Die Methyldiglykolamidsäure würde 28,9 p. c. erfordern, die Trisäure 22,3 p. c. Es handelte sich also wohl um ein Gemisch beider Säuren. Eine ähnliche Säure entsteht, wie Vf. schon vor länger als Jahresfrist beobachtet hat, bei der Einwirkung von *Barytwasser auf Taurin*; doch bedarf es hier einer sehr hohen Temperatur (ca. 220°) und langer Einwirkung. Dass dabei in der That NH_3 abgespalten wird und nicht ein substituirtes Ammoniak, ist leicht nachzuweisen, wenn man das in der Reactionsflüssigkeit absorbirte NH_3 durch Erwärmen austreibt, in HCl auffängt und das Platinchloriddoppelsalz darstellt. Das saure Ammoniaksalz dieser Säure ist dem Taurin isomer; es stellt ein leichtes, seideglänzendes, aus krystallinischen Schüppchen bestehendes Pulver dar. Der N-Gehalt desselben wurde genau der Formel entsprechend zu 11,2 p. c. gefunden. Das Barytsalz ist ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähigkeit. Man wird die Säure als *Diisäthionamidosäure* bezeichnen können, $NH\begin{cases}CH_2.CH_2.SO_3.OH\\CH_2.CH_2.SO_3.OH\end{cases}$. Zu einer genaueren Untersuchung hat Vf. noch nicht Zeit gefunden. Die Beschaffung grösserer Mengen ist übrigens schwierig, weil viele der Röhren der hohen Temperatur und Ammoniakentwickelung nicht widerstehen. (Die Einwirkung des Barytes auf Amidosäuren scheint demnach eine allgemeine Reaction zu sein, die nur verschiedene Temperaturen erfordert.) (Ber. Chem. Ges. 7. 116.)

E. Baumann, Weitere Beiträge zur Bildung der *Methylhydantoinsäure*. Um festzustellen, ob die Bildung der Methylhydantoinsäure nicht aus schon fertig gebildetem Harnstoffe stattfinden könne, wurden Sarkosin und Harnstoff in einer zweiprocentigen Lösung von doppeltkohlens. Natron 2 Tage lang einer Temperatur von ca. 40° ausgesetzt; in derselben Weise wurden beide Körper mit einer einprocentigen Lösung kohlensauren Natrons behandelt. In beiden Fällen konnte weder eine Zersetzung des Harnstoffes, noch Bildung von Methylhydantoinsäure beobachtet werden. Nach diesen Versuchen schien es mit hinreichender Sicherheit erwiesen, dass die Methylhydantoinsäure nach Einführung von Sarkosin in den Organismus nicht durch Einwirkung von fertig gebildetem Harnstoffe auf dasselbe entstehen konnte. — Nachdem es Vf. in Gemeinschaft mit Hoppe-Seyler (s. o.) durch seine Versuche wahrscheinlich gemacht hat, dass der Harnstoff und die Methylhydantoinsäure durch Anlagerung des Cyansäurerestes an Ammoniak, resp. Sarkosin gebildet werden, wogegen Schultzen annimmt, die Entstehung der beiden Körper geschehe im Organismus durch Zusammentreffen der Carbaminsäuregruppe mit Ammoniak, resp. Sarkosin, kam es ferner darauf an, das Verhalten der Carbaminsäure gegen Sarkosin zu prüfen. Die Versuche wurden mit Glykokoll ausgeführt, da dieses sich immer dem Sarkosin vollkommen gleich verhielt. Glykokoll wurde in conc. wässerigem Ammoniak gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit ein Kohlensäurestrom eingeleitet. Die im Wasserbade verdunstete Flüssigkeit wurde mit Barytwasser übersättigt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung erwärmt; nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts durch CO_2 wurde die auf ein kleines Volumen verdunstete Lösung mit Schwefelsäure versetzt: es entstand nur eine schwache Trübung; Hydantoinsäure hatte sich also nicht gebildet. Ein gleich negatives Resultat erhielt man unter Anwendung von salzsaurem Glykokoll. Deshalb sprechen diese Versuche indirect für die Ansicht, dass die Entstehung des Harnstoffes oder der Methylhydantoinsäure im Organismus mit Wahrscheinlichkeit durch directe Anlagerung des Cyansäurerestes an Ammoniak, resp. Sarkosin zu erklären sei. (Ber. Chem. Ges. 7. 237.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Moritz, Zur *Gährungsfrage*. Vf. weist auf Grund ausführlicher Untersuchungen die von Brefeld (C.-Bl. 1874. 101) ausgesprochenen Ansichten als auf einem Irrthume beruhend zurück. Hefenwachsthum und Gährung stehen in der That in einer gewissen directen Proportionalität zu einander. (Ber. Chem Ges. 7. 156.)

Osc. Brefeld, Die vorstehende Notiz veranlasst den Vf., die Resultate seiner Untersuchungen nochmals ausführlicher, als dies von uns (C.-Bl. 1874. 101) geschehen ist, mitzutheilen, und er äussert sich gegen Moritz, wie folgt: „Die von Hrn. J. Moritz erhobenen Einwendungen und die Deutung seiner beiden Versuche gegenüber den hier mitgetheilten, im Wege neuer und wissenschaftlich exacter Methode gefundenen Thatsachen beweisen, dass derselbe meine Arbeiten ebenso oberflächlich gelesen, als unrichtig verstanden hat. Ich würde sie ignorirt haben, wenn ich sie nicht in einer wissenschaftlich so hoch stehenden Zeitschrift (Ber. Chem. Ges.) sind, angetroffen hätte und darum annehmen durfte, in der Mittheilung des wahren Sachverhaltes, unter Hinweis auf meine ausführlichen Publicationen, dem Interesse der Zeitschrift und ihres zahlreichen Leserkreises zu dienen." (Ber. Chem. Ges. 7. 281.)

M. Traube, Zur Theorie der *Fermentwirkungen*. In seiner Abhandlung „Theorie der Fermentwirkungen" (Berlin 1858) erklärte Vf. die Wirkung der Hefe und ähnlicher Fer-

mente durch ihre Anziehung zum Sauerstoffe. Von dieser Erklärung ausgehend, vermuthete er, dass auch anorganische, mit Anziehung zum Sauerstoffe begabte Substanzen unter Umständen eine ähnliche Wirkung, wie Hefe, auf den Zucker müssten ausüben können. Eine Reihe von Versuchen mit derartigen Körpern bei verschiedenen Temperaturen führte in der That zu dem Ergebnisse, dass Platin im Zustande feinster Vertheilung, als Platinmohr, bei einer Temperatur von ca. 150—160° Zucker in wässeriger Lösung spaltet. Es bildet sich einerseits reine Kohlensäure, andererseits ein flüchtiger, in seinem Geruche an Essigäther erinnernder Körper, der in Wasser reichlich löslich ist, durch Chlorcalcium in Form eines specifisch leichteren Oeles daraus abgeschieden wird und mit Jod und Kali die bekannte Jodoform-Reaction zeigt. Ohne Gegenwart von Platinmohr erleidet der Zucker in wässeriger Lösung eine solche Spaltung nicht, sondern giebt einer noch höheren Temperatur (bei ca. 170—180°) ohne Gasentwickelung einen Niederschlag in Form schwach gebräunter, sehr dünner und darum häufig irisirender Häute, denen sich bei noch weiter gehender Erhitzung lösliche tiefbraune, caramelartige Producte beigesellen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 115.)

L. Rissmüller, Ueber die *Stoffwanderung in der Pflanze;* Untersuchung von *Buchenblättern* in verschiedenen Wachsthumsperioden. (Landwirthschaftl. Versuchsst. **17**. 17.)

J. König, J. Kiesow und **B. Aronheim**, Die *Constitution der Pflanzenfette*: Wiesenheufett, Haferstrohfett, Hafer-, Roggen-, Wicken- und Leinsamenfett. (Landwirthschaftl. Versuchsst. **17**. 1.)

V. Hofmeister, *Fütterungsversuche mit Fleischmehl* bei Schweinen. (Landw. Vers.-Stat. **17**. 33.)

v. Gerup-Besanez fand *Leucin neben Asparagin* im frischen Safte der *Wickenkeime*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 146.)

Carles, Ueber den *Tolubalsam*. (Journ. pharm. chim. [4] **19**. 112.)

Regnauld, Pharmakologische Untersuchungen über das *gerbsaure Chinin*. (Journ. pharm. chim. [4] **19**. 5.)

Jacquemin, Analytische und toxikologische Untersuchungen über die *Phenylsäure*. (Journ. pharm. chim. [4] **19**. 105.)

Schützenberger, Ueber die Einwirkung von *Elodea canadensis auf eine Lösung von Rohrzucker*. Durch Untertauchen der Pflanze in Zuckerlösung bildet sich zuerst Invertzucker, dann tritt eine sehr lebhafte Buttersäuregährung ein, begleitet von Wasserstoffentwickelung; die Flüssigkeit wird sauer. Entfernt man nach einiger Zeit die Pflanze aus der Flüssigkeit, so hört die Buttersäuregährung auf und es tritt bald Alkoholgährung ein; zugleich entstehen reichliche Mengen von Hefezellen, von denen im Anfange nur wenige vorhanden waren. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 2.)

D. Gibertini theilt mit, dass nach seinen Beobachtungen *inficirtes Brunnenwasser* auch nach der Filtration durch Papier noch nicht vollständig von mikroskopischen Organismen befreit ist. (Gazz. chim. **3**. 541; Ber. Chem. Ges. **7**. 82.)

W. Crookes, Ueber die *Reinigung von Trinkwässern*. (Chem. N. **28**. 243.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

T. L. Phipson, Ueber das *Vorkommen des Thalliums*. Vf. hat seit längerer Zeit verschiedene käufliche Metalle und Mineralien auf Thallium geprüft und gefunden, dass dieses Element weit verbreiteter ist, als man gewöhnlich annimmt, ja, es scheint ebenso verbreitet zu sein, wie das Blei. Er fand es u. a. hauptsächlich in dem metallischen Cadmium, in den Kupferkiesen von Spanien und Norwegen und in vielen anderen Mineralien und Producten der chemischen Industrie. (C. r. **78**. 563.)

T. L. Phipson, Ueber die *Gegenwart von metallischem Silber in Bleiglanz*. Vf. fand in einem Bleiglanze aus einer Grube von Cornouailles weit mehr Silber als gewöhnlich, und indem er das Mineral mikroskopisch untersuchte, fand er darin zahlreiche sehr feine Adern von metallischem Silber vertheilt. (C. r. **78**. 563.)

E. Purgotti, Analyse eines etwa zu drei Vierteln mit Kohlensäure gesättigten *Säuerlings* von Santo Gemini bei Terni. (Ber. Chem. Ges. **7**. 80.)

7. Analytische Chemie.

Alex. Esilmann, Ueber die *Bestimmung von Thonerde und Eisen in den Phosphaten*. (Chem. N. **28**. 208.)

Berthelot bemerkt, dass zur *Titerstellung der Chamäleonlösung* nur Oxalsäurelösung geeignet ist. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 58.)

E. Pollacci, *Nachweisung von Jodsäure*. Hierzu, sowie zur Erkennung von Jodaten neben Jodüren empfiehlt Vf. die Reduction der ersteren mittels einer geringen Menge fein vertheilten rothen Phosphors und Nachweis des frei gemachten Jodes auf gewöhnliche Weise. (Gazz. chim. **3**. 477; Ber. Chem. Ges. **7**. 81; Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **9**. 47.)

H. Piesse, *Bestimmung von Silicium, Kohlenstoff, Mangan, Aluminium und Calcium im Roheisen.* (Chem. N. **28**. 186; **29**. 57. 110. 112.)

Fr. Selmi, *Toxikologisch-chemische Beobachtungen*: Abscheidung von Alkaloiden; mikrochemisches Verhalten von Solanin, Solanidin, Nicotin, Brucin und Strychnin; Nachweis von Blausäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 80.)

H. Weiske, Modificirter *Apparat zur Trockensubstansbestimmung* im Wasserstoffstrome. (Landwirthschaftl. Versuchsst. **17**. 31.)

G. Lunge, Ueber die *Bestimmung des Chlors* bei Gegenwart von schwefliger Säure. Mit Bezugnahme auf die Mittheilung von R. Messel (C.-Bl. 1873. 586) bezüglich der störenden Einwirkung von schwefliger Säure beim Untersuchen der Schornsteingase von Sodafabriken auf entweichende Salzsäure, kann Vf. zunächst Messel's Angaben vollständig bestätigen. Ein Gehalt von schwefliger Säure findet sich stets, nicht nur in den Schornsteingasen, sondern auch in dem aus dem Condensationsthurm austretenden Gase noch vor der Mischung mit den Feuergasen, vermuthlich entstanden durch Einwirkung von dampfförmiger Schwefelsäure auf die die Füllung des Condensationsthurmes bildenden Coaks. Selbst kleine Mengen schwefliger Säure machen eine Chlorbestimmung nach Mohr (mit chroms. Kali als Indicator) unthunlich. Man ist aber darum doch noch nicht genöthigt, wie Messel sagt, zu der viel unbequemeren und langwierigeren Gay-Lussac'schen Chlorbestimmungsmethode zu greifen, sondern man kann folgendermassen verfahren (wie dies seit Jahren in des Vfs. Laboratorium geschieht). Man versetzt die auf Salzsäure zu titrirende Flüssigkeit tropfenweise mit Chamäleonlösung, bis eine ganz schwache rosenrothe Färbung eintritt. Alle schweflige Säure ist jetzt zu Schwefelsäure oxydirt, welche bei der grossen Verdünnung durchaus nicht störend wirkt. Man neutralisirt nun mit kohlens. Natron, wobei ein Tropfen im Ueberschuss keinen grossen Schaden verursacht, setzt chroms. Kali zu und titrirt mit Silberlösung aus. Der unendlich geringe Ueberschuss von Chamäleon hat nichts zu sagen und beeinträchtigt die Schärfe der Endreaction nicht im Mindesten. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 424.)

A. Terreil, Apparat zur *Bestimmung der Tannine* in verschiedenen Materien der Gerberei. Dieses Verfahren, welches auch von Personen, die in der analytischen Chemie nur geringe Uebung haben, leicht auszuführen ist, beruht auf der Absorption des Sauerstoffes durch Gerbsäure bei Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten. Der Apparat besteht in einer 2 Cm. weiten Glasröhre, welche ungefähr 130 C.-C. Inhalt hat und in halbe C.-C. getheilt ist. Sie kann am oberen Ende mittels eines Stöpsels verschlossen werden. Das untere Ende ist verjüngt und mit einem Glashahne versehen; zwischen diesem Hahne und dem Nullpunkte der Graduirung befindet sich ein Raum von 20 C.-C., in welchen man die alkalische Flüssigkeit bringt; wenn nöthig, kann man dem Apparate auch grössere Dimensionen geben. Die alkalische Flüssigkeit, deren sich Vf. bedient, ist Kalilauge, welche $^1/_3$ ihres Gewichtes Kalihydrat enthält. Vf. hat bestimmt, dass 0,100 Grm. Tannin 20 C.-C. Sauerstoff absorbiren. Auf Grund dieser Beobachtung wird behufs einer Probe folgendermaassen verfahren. Die Gerbsubstanz wird so fein als möglich gepulvert und 0,1—0,2 Grm. davon in ein ungeleimtes Papier gewickelt. Andererseits füllt man die Röhre bis zum Nullpunkte mit der erwähnten Kalilösung an, indem man das untere ausgezogene Ende in die Kalilauge taucht u. diese durch Saugen am oberen Ende aufzieht; man neigt dann die Röhre, lässt das Papier mit der Substanz hinabgleiten, schliesst rasch, schüttelt u. notirt Druck u. Temperatur. Die Flüssigkeit wird bald braun. Man wiederholt von Zeit zu Zeit das Schütteln, taucht das ausgezogene Ende in Wasser und öffnet den Hahn vorsichtig; nachdem Wasser aufgestiegen und die gefärbte Flüssigkeit durch das ausgezogene Ende herabzufliessen beginnt, schliesst man den Hahn wieder. Dies wiederholt man öfter, und nach Verlauf von 24 Stunden ist die Operation beendigt; man taucht dann den ganzen Apparat in Wasser, öffnet den Hahn unter Wasser, schliesst ihn, nachdem der innere Druck sich mit dem äusseren ausgeglichen hat, wieder und liest an der Skala die Menge des absorbirten Sauerstoffs ab, wobei man abermals Druck und Temperatur berücksichtigt. Aus den so erhaltenen Angaben ist es leicht, die Menge Gerbsäure zu berechnen, welche in der Substanz enthalten ist. Ist die Substanz flüssig oder aufgelöst, so wägt man sie in einem kleinen Röhrchen, welches man in den Apparat bringt, indem man es an der Wand der geneigten Glasröhre hinabgleiten lässt. In diesem Falle muss man jedoch die Volumvermehrung durch das Röhrchen notiren. Obwohl die gerbstoffhaltigen Pflanzensubstanzen, welche in der Gerberei verwendet werden, ausser der Gerbsäure wohl auch noch andere Sauerstoff absorbirende Substanzen enthalten, so hält Vf. diese Methode für die Zwecke der Praxis doch noch hinreichend genau. (C. r. **78**. 690.)

R. Strehl, *Analysen einiger Ackererden* und *Absorptionsbestimmungen* derselben. (Landwirthsch. Vers.-St. **17**. 62.)

Untersuchungen über die symmetrische Isomerie und über die vier Weinsäuren,

von

Berthelot und Jungfleisch.

Durch Pasteur kennt man die vier isomeren Modificationen: Rechtsweinsäure, Linksweinsäure, Traubensäure oder neutrale Weinsäure und inactive Weinsäure. Die Vff. haben versucht, auf thermischem Wege die Arbeit zu bestimmen, welche bei der Verbindung der Rechts- und Linksweinsäure zu Traubensäure geleistet wird. Pasteur hat gezeigt, dass diese Verbindung sofort eintritt, wenn man die conc. Lösungen der beiden erstgenannten Säuren mischt: Die Traubensäure krystallisirt sofort und zwar unter Entwickelung von Wärme. Hierdurch ist zugleich erwiesen, dass die Traubensäure in Wasser weniger löslich ist, als ihre Componenten. Unerwiesen aber bleibt, wo die Wärmeentwickelung herrührt: ob von der chemischen Verbindung, von der Aenderung des Aggregatzustandes oder von der Aufnahme von Krystallwasser. Um hierüber Aufklärung zu erlangen, haben die Vff. folgende Versuche ausgeführt.

Lösungswärme der Rechtsweinsäure. Es wurde zunächst die Wärmemenge bestimmt, welche absorbirt wird, wenn man 10 Grm. Rechtsweins. in 400 Grm. Wasser bei 9,7° löst. Daraus ergab sich, dass die Lösung eines Moleküls, $C_8H_6O_{12} = 150$ Grm., absorbirt: — 3,275. Bei einem früheren Versuche erhielt Berthelot die Zahl —3,450, doch bezieht sich diese auf eine geringere Concentration (1 Thl. Säure zu 50 Thln. Wasser und eine höhere Temperatur (+21°); auf die Concentration des gegenwärtigen Versuches umgerechnet ergiebt sich —3,410, und die Differenz zwischen dieser Zahl und —3,275 erklärt sich durch die Ungleichheit der Temperaturen. Nach einer von Berthelot früher (Jahresber. 1865, 49) entwickelten Formel für die Variation der Wärmemenge Q, bei den Temperaturen T und t entwickelt, ist

$$Q_T - Q_t = U - V$$

und für den vorliegenden Fall im Besonderen

$$U - V = (\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t),$$

wo Σc die Summe der spec. Molekular-Wärmen der Componenten, Weinsäure und Wasser, also $43{,}2 + 18n$ für ein Molekül Weinsäure und $18n$ Thle. Wasser, u. Σc_1 die spec. Molekularwärme der Lösung, also $56 + 18n$ für verdünnte Lösungen bezeichnet. Daraus folgt

$$U - V = -12{,}8 \times (T - t);$$

für das Temperaturintervall zwischen 9,7° und 21°

$$-12{,}8 \times 11{,}3 = -145,$$

während der Versuch ergiebt $-3{,}410 + 3{,}275 = -135$, welche Zahl mit der berechneten so genau übereinstimmt, als sich nur erwarten lässt.

Lösungswärme der Linksweinsäure. Diese wurde bei 9,7° für 1 Thl. Säure und 40 Thle. Wasser bestimmt, woraus sich ergiebt, dass bei der Lösung eines Moleküls Linksweinsäure, $C_8H_6O_{12} = 150$ Grm., — 3,270 absorbirt werden, eine Zahl, welche mit der oben erhaltenen nahezu identisch ist. Die zur Desaggregation der beiden symmetrischen Säuren bei deren Lösung aufgewandte Arbeit ist also in beiden Fällen dieselbe, was auch mit den übrigen Beziehungen dieser Säuren in Einklang steht.

Lösungswärme der Traubensäure. Bei 9,7° (1 Thl. Säure auf 40 Thle. Wasser) werden bei der Lösung von $^1/_2$ Mol. trockener Traubensäure, $C_8H_6O_{12} = 150$ Grm., absorbirt: 5,420, d. h. $^2/_3$ mehr als bei der Rechts- und Linksweinsäure. Andererseits werden unter gleichen Umständen durch Lösung eines Moleküls krystallisirten Traubensäurehydrates, $C_8H_6O_{12} + 2HO = 168$ Grm. absorbirt: — 6,90. Die Differenz $-5{,}420 + 6{,}90 = +1{,}48$ repräsentirt die Wärme, welche entwickelt

wird, wenn sich flüssiges Wasser mit fester Traubensäure verbindet, um krystallisirtes Säurehydrat zu bilden: dies ist fast genau die Schmelzungswärme des Wassers, woraus folgt, dass die Wärmetönung bei der Verbindung des festen Wassers mit fester Traubensäure fast gleich 0 ist.

Lösungswärme der inactiven Weinsäure. Bei 9,9° (1 Thl. Säure auf 40 Thle. Wasser) werden bei der Lösung eines Mol. inactiver Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$=150 Grm., absorbirt: — 5,240, ein dem vorigen ziemlich nahe stehender Werth.

Bildung der Traubensäure. Um die Wärmetönung zu bestimmen, welche der Verbindung der Links- und Rechtsweinsäure entspricht, genügt es, die Lösungen der letzteren beiden Säuren zu mischen. Der Versuch ergiebt für gleiche Volumina der Lösungen von obiger Concentration (1:40) einen kaum bemerkbaren thermischen Effect, nämlich: + 0,01°, woraus sich für die Reaction der gelösten Körper die Formel berechnet:

$$C_8H_6O_{12}\text{ (Rechts)} + C_8H_6O_{12}\text{ (Links)} = 2C_8H_6O_{12}\text{ (Neutral)}: +0{,}120,$$

d. h. ein Werth, der kaum ausserhalb der Fehlergrenzen liegt. Die Reaction beider Lösungen ist daher von einem ausserordentlich schwachen thermischen Effecte begleitet. Nimmt man an, dass die Mischung der beiden Lösungen identisch mit einer Traubensäurelösung von gleichem Titer ist, so lässt sich leicht die Wärmetönung berechnen, welche bei der Verbindung von fester Rechts- und Linksweinsäure zu fester neutraler Weinsäure statthat:

Auflösung der beiden activen Säuren	3,275 × 2 =	— 6,55
Mischen der Lösungen entwickelt		+ 0,12
Abscheidung der festen trockenen Traubens. entwickelt	+5,42 × 2 =	10,84

Hieraus ergiebt sich für die Reaction der festen Körper:

$C_8H_6O_{12}$ (Rechts) + $C_8H_6O_{12}$ (Links) = $2C_8H_6O_{12}$ (Neutral)	+ 4,41
oder für $^1/_2$ Mol. $C_8H_6O_{12}$ = 150 Grm.	+ 2,205.

Dies ist die Wärme, welche durch die Vereinigung der beiden festen activen Säuren zu fester neutraler Säure entwickelt wird. Um die oben gemachte Annahme, dass die Mischung der beiden activen Säuren identisch mit der Lösung der neutralen Säure ist, zu bestätigen, kann man so verfahren, dass man bei ein und demselben Versuche krystallisirte Traubensäure aus fester Rechts- und Linksweinsäure bildet, dann die Krystalle in eben so viel Wasser löst, wie bei den vorhergehenden Versuchen angewendet wurde, und die dabei ins Spiel tretenden Wärmemengen misst. Zu diesem Zwecke brachten die Vff. 800 Grm. Wasser in das Calorimeter, von dem sie zwei Mal 25 Grm. in kleinen Glasröhrchen absonderten, welche getrennt in dem Calorimeter auf dem Wasser schwammen. In dem einen dieser Röhrchen wurden 10 Grm. Rechtsweinsäure, in dem anderen 10 Grm. Linksweinsäure gelöst, darauf, ohne die Herstellung des thermischen Gleichgewichtes abzuwarten, der Inhalt der Röhrchen zusammengegossen, diese nach der Krystallisation der Traubensäure durch einen Platindraht zerbrochen, das Ganze im Wasser des Calorimeters vollständig gemischt und schliesslich die Temperatur gemessen. Alle Operationen zusammen dauerten nur 2—3 Min., d. h. nur so kurze Zeit, dass eine Correction nicht nöthig erscheint. Die hierbei absorbirte Wärme fand sich = — 6,44 für ein Mol. Rechts- + ein Mol. Linksweinsäure. Nun aber hätte

die Lösung der beiden Säuren für sich absorbirt	— 3,275 × 2 = — 6,55
und die Mischung der beiden Lösungen entwickelt	+ 0,12
	— 6,43.

Aus der vollkommenen Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen folgt also mit Bestimmtheit, dass die Mischung der beiden activen Säuren unmittelbar nach dem

Zusammengiessen identisch ist mit einer frisch bereiteten Auflösung von Traubensäure, und hieraus endlich wieder, dass bei der Vereinigung der beiden festen activen Säuren wirklich, wie oben gefunden, + 4,43 Cal. entwickelt werden.

Es bleibt jetzt nur noch die Frage übrig, ob die Bildung der Traubensäure in dem Augenblicke der Mischung der beiden Säuren oder erst bei der Krystallisation stattfand, oder mit anderen Worten, ob die Traubensäure in ihren Lösungen wirklich existirt oder vielmehr durch Auflösung in Wasser ohne Weiteres in Rechts- und Linksweinsäure zersetzt wird, so dass also die bei ihrer Auflösung absorbirte Menge in Wirklichkeit das Resultat eines doppelten Vorganges sein würde: der Spaltung von Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure und der eigentlichen Lösung dieser beiden Säuren. Die Vff. sind geneigt, ihre Versuche mehr im Sinne der zweiten Annahme zu deuten. Denn da die Mischung der beiden activen Säuren beinahe von gar keiner Wärmetönung begleitet ist, so scheint es in der That, dass im gelösten Zustande eine Verbindung nicht stattfindet. Die sehr geringe Wärmeentwickelung (+ 0,01°) könnte darauf hinweisen, dass die Verbindung beider Säuren eben nur begonnen habe, so dass in der Lösung zugleich Rechtsweinsäure, Linksweinsäure und eine sehr geringe Menge neutraler Weinsäure vorhanden sein würden. Diese Auffassung ist durchaus im Einklang mit den charakteristischen Gleichgewichtszuständen der Lösungen der Doppelsalze und der sauren Salze; sie stimmt auch besser mit der Thatsache überein, dass die Traubensäure aus conc. Lösungen krystallisirt, was darauf hinweist, dass sie in der Lösung schon in einem gewissen Verhältnisse vorhanden sein muss. Das Gleiche scheint auch von den Lösungen der Traubensäuresalze zu gelten; diese würden demgemäss die beiden activen Tartrate + einer gewissen Menge traubens. Salzes enthalten. Bei der Concentration scheidet sich das am wenigsten lösliche Salz ab, und dies ist in den meisten Fällen das traubensaure Salz, wahrscheinlich wegen seines grösseren Molekulargewichtes. Allein gewisse active Tartrate können ausnahmsweise eine geringere Löslichkeit besitzen, ein Umstand, auf welchen wohl die charakteristischen Gleichgewichtszustände der durch zwei verschiedene Basen gebildeten Doppelsalze von Einfluss sein können, und welcher es bekanntlich Pasteur möglich gemacht hat, die beiden activen weins. Doppelsalze von Natron und Ammoniak zu trennen.

Als Gesammtresultat dieser Versuche ergiebt sich: 1. Dass Rechts- und Linksweinsäure, wenn sie sich, in festem Zustande gedacht, zu fester neutraler Weinsäure verbinden, + 4,43 Cal. entwickeln; 2. dass die Mischung ihrer beiden Lösungen nur + 0, 12 Cal. giebt, und 3. dass in dieser Mischung die beiden Säuren beinahe ganz getrennt neben einander vorhanden sind, sowie umgekehrt, dass die neutrale Weinsäure durch Auflösen in Wasser fast vollständig in ihre beiden Componenten zerlegt wird. (C. r. 78. 711.)

Kleine Mittheilungen.

Beiträge zur Erklärung der Wirkungsweise der Knochenkohle, von Fr. Meyer, Chemiker der Zuckerfabrik Waghäusel. Mit der Erklärung der Ausnahmefälle der von Reinecke (dem Vorgänger des Vfs.) aufgestellten und bewiesenen Hypothese: „Das Entfärbungsvermögen der Knochenkohle steht im umgekehrten Verhältnisse zu dem relativen specifischen Gewichte derselben" beschäftigt, war es dem Vf. nach vielen Versuchen möglich, die schon von Reinecke gemachte Annahme zu constatiren, dass der Leimgehalt des Knochenschrotes für die aus demselben darzustellende Kohle von der grössten Wichtigkeit ist. Zu viel Leim bildete durch Verstopfung der Poren eine sog. Glanzkohle, wie es bei Schrot 1* der Fall war; zu wenig Leim, wie bei Schrot 2,

*Schrot 1 stammt aus einer Düngerfabrik. Sein relatives spec. Gewicht ist ein hohes: 100 C.-C. wiegen 104 Grm. Es ist weder entfettet, noch entleimt. Schrot 2 und 3 kommen beide aus Fa-

gab eine braunschwarze Kohle; beide entfärbten schlechter, als es nach REINECKE's Satz zu erwarten war. Der Vf. hat aus Knochenschrot 1 durch Extraction mit überhitztem Wasserdampfe eine gute Kohle, ebenfalls eine solche aus Schrot 2 durch Imprägnation desselben mit Leimlösung unter der Luftpumpe, und durch gleiche Imprägnation von Schrot 3 (aus welchem eine gute Kohle resultirt) eine „Glanzkohle" erhalten.

Um nun eine gute Methode zu finden, den Leimgehalt des Knochenschrotes quantitativ zu bestimmen, behandelte der Vf. das Schrot mit überhitztem Wasserdampfe in einem eigens dazu construirten Apparate. (Temperatur 160 bis 170° C.; bis 22 Stunden lang erhitzt.) Er erhielt dadurch allerdings nicht leimfreies Schrot, wie er erwartet hatte, wohl aber enthielt das Schrot nachher so wenig Leim, dass es, in einer geschlossenen Trommel geglüht, eine braune, innen graue bis gelblichweisse Kohle lieferte. Bei der Vergleichung des Entfärbungsvermögens dieser Kohle (mittels Dr. STAMMER's Chromoskop) mit demjenigen der aus dem gleichen, aber nicht entleimten Schrote erhaltenen Kohle stellte sich das überraschende Resultat heraus, dass das Entfärbungsvermögen beider Kohlen gleich war.

Das Entfärbungsvermögen der Knochenkohle schien also nicht abhängig zu sein von dem mehr oder weniger grossen Kohlenstoffgehalte derselben. Um diese Annahme näher zu constatiren, stellte der Vf. zunächst durch Glühen der Kohle an der Luft eine „weisse" Kohle dar und verglich solche mit derselben nicht „entkohlten" Kohle. Das Resultat dieser Versuche ist nun folgendes: „Der Kohlenstoff der Knochenkohle bedingt nicht das Entfärbungsvermögen derselben." Der Kohlenstoff in der Knochenkohle wirkt daher nur insofern mechanisch, als er entweder die Poren verstopft und Glanzkohle bildet, oder dieselben mehr oder weniger verengt und dadurch eine bessere oder schlechtere Kohle erzeugt. Eine bestimmte und noch zu bestimmende Porengrösse der Knochenkohle muss existiren, welche das möglichst grösste Entfärbungsvermögen derselben bedingt.

War nun aber der Kohlenstoff nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde (man denke nur an die Aengstlichkeit, mit welcher der Fabrikant den Glühofen überwacht, um nur ja nicht eine „verbrannte" Kohle zu erzielen), der Hauptträger des Entfärbungsvermögens der Knochenkohle, so musste man wohl in erster Linie die Flächenanziehung als solche berücksichtigen. Diese besitzen aber ausser Knochenkohle noch andere billigere Körper. Hierauf basirend, versuchte der Vf. die Flächenanziehung des Thones praktisch zu verwerthen und ein Surrogat für die Knochenkohle darzustellen. Die vielen damit gemachten Versuche sind nicht resultatlos geblieben; im Gegentheile hat der Vf. ein kohlenstofffreies „Thonpräparat" dargestellt, welches besser entfärbt, als die beste Knochenkohle der Fabrik Waghäusel. Es beruht also die entfärbende Eigenschaft der Knochenkohle wohl gewiss auf der Flächenanziehung.

Die Knochenkohle hat nun aber in der Zuckerindustrie nicht allein den Zweck, die Säfte zu entfärben, sondern sie soll dieselben auch entkalken. In Rücksicht hierauf wurden folgende Versuche angestellt, deren praktisches Resultat zunächst das ist, dass eine „Thonkohle" mit Kohlenstoff ebenso gut entkalkt, wie eine gute Knochenkohle, aus welchen Ergebnissen der Vf. aber auch wohl schliessen darf, dass die in und durch den Kohlenstoff gebildete Kohlensäure* der Hauptfactor ist, mit dem man bei Betrachtung des Entkalkungsvermögens der Knochenkohle zu rechnen hat. Auch das Reichard-Cunze'sche Verfahren basirt auf dieser Annahme.

Unter gleichen Verhältnissen wurde eine kohlenstofffreie Kohle und dieselbe Kohle mit Kohlenstoff mit einer Zuckerkalklösung behandelt. Das Ergebniss dieses und das eines parallelen, mit einer „Thonkohle" angestellten Versuches war nun: „Die kohlenstofffreie Kohle entkalkt im Verhältnisse zur kohlenstoffhaltigen fast nicht."

---

briken, welche sowohl das Fett als auch den Leim zu gewinnen suchen. Die Fabrik, welche Schrot 2 liefert, scheint weniger rationell zu arbeiten, wie die Fabrik, welche Schrot 3 liefert; diese extrahirt das Fett aus dem Schrote, sowie einen grossen Theil des Leimes, lässt aber von letzterem dem Schrote noch so viel, als nöthig ist, um eine gute Kohle zu bilden. Aus dem Schrote der letzten Fabrik wird die beste Kohle der Fabrik Waghäusel, die „Normal"- oder auch „Patentkohle" dargestellt.

100 C.-C. des Schrotes 2 wiegen 86 Grm.
100 C.-C. des Schrotes 3 wiegen 75 Grm.

*In der Knochenkohle kommt nach den Versuchen von Dr. H. EULENBERG und Dr. H. VOHL als Gase Kohlensäure und Kohlenoxyd vor.

9 Grm. Normalkohle	Dieselbe Menge ohne Kohlenstoff	19 Grm. Thonkohle	16 Grm. derselben Thonkohle ohne Kohlenstoff
nach zweistündiger Einwirkung		nach einstündiger Einwirkung	
vor dem Versuche vorhanden CaO			
0,2296	0,2296	0,6776	0,6776
nach dem Versuche vorhanden CaO			
0,0588	0,1652	0,4620	0,6440
also absorbirt CaO			
0,1708	0,0644	0,2156	0,0336
= 1,89 p. c. vom Gewichte d. Kohle	= 0,72 p. c.	= 1,13 p. c.	= 0,21 p. c.

Ist nun der Kohlenstoff bei der Entfärbung durch Knochenkohle ein eventuell nur nützlicher Körper, so ist er hiernach bei der Benutzung der Kohle zum Entkalken nicht zu entbehren. Zur näheren Prüfung dieser Annahme stellte der Vf. aus Knochenkohle durch Behandeln derselben mit Salzsäure, Auswaschen und Trocknen bei 110° einen nur Sand etc. als Verunreinigung enthaltenden Kohlenstoff dar und behandelte ihn mit einer Zuckerkalklösung, welche 20 p. c. Kalk enthielt. Nach zweistündiger Einwirkung hatte dieser Kohlenstoff 10,95 p. c. seines Gewichtes Kalk absorbirt.

Dass nun das Entkalkungsvermögen in dem Kohlenstoffe selbst liege, schien dem Vf. unwahrscheinlich; dies näher zu untersuchen, diente folgender Versuch: Ein anderer Theil des auf obige Weise erhaltenen Kohlenstoffes wurde in einem kohlensäurefreien Strome von Wasserstoffgas geglüht, darin erkalten gelassen und dann sofort in eine Zuckerkalklösung von bekanntem Kalkgehalte gebracht. Nach gleicher Einwirkung, wie beim vorigen Versuche, absorbirte er nur 3,07 p. c. seines Gewichtes Kalk. Andere Versuche gleicher Art ergaben ähnliche Resultate.

Hiernach ist es der Kohlenstoff nicht, welcher entkalkend wirkt; wohl aber thut dies wahrscheinlich die Kohlensäure.

Zur Prüfung dieser Annahme leitete der Vf. ein vollkommen kohlensäurefreies trocknes Wasserstoffgas zunächst, um es selbst von den geringsten Mengen Sauerstoff zu befreien, über eine glühende Kupferspirale, dann über den glühenden Kohlenstoff und schliesslich durch eine Barytlösung. Aus dieser, welche von dem Wasserstoffgase allein nicht getrübt wurde, fielen, sobald der Kohlenstoff erhitzt wurde (auch noch gegen Ende des Versuches), reichliche Mengen von kohlensaurem Baryt nieder. Es ist also die Kohlensäure als Träger des Entkalkungsvermögens der Knochenkohle anzusehen.

Nach den vorerwähnten Versuchen ist es sehr schwierig, durch Wasserstoff dem Kohlenstoffe alle Kohlensäure zu entziehen (wohl aber gelang dies bei verschiedenen „entkohlten" Kohlen, welche vor der Behandlung mit Wasserstoffgas

0,86 p. c. CaO 0,86 p. c. CaO,

nach der Behandlung

0,09 p. c. CaO 0,05 p. c. CaO

absorbirten); noch schwieriger ist es aber, aus der Knochenkohle die Kohlensäure durch Wasserstoff zu verdrängen.

Bei den Versuchen, welche der Vf. in Bezug hierauf anstellte, wurde ebenfalls ein vollkommen kohlensäure- und sauerstofffreies Wasserstoffgas über die glühende Kohle geleitet, diese darin erkalten lassen und dann sofort unter gleichen Verhältnissen, wie die nicht im Wasserstoffstrome geglühte Kohle, mit einer Zuckerkalklösung behandelt. Es ergaben sich folgende Resultate.

Kohle im natürlichen Zustande	Dieselbe, mit Wasserstoffgas behandelt,
absorbirte 2,54 p. c. CaO	absorbirte 2,29 p. c. CaO
„ 2,71 „ „	„ 2,01 „ „
„ 1,21 „ „	„ 1,08 „ „
„ 2,00 „ „	„ 1,70 „ „
„ 1,88 „ „	„ 1,57 „ „

Es scheint dem Vf. fast, als ob die Knochenkohle die Kohlensäure, welche in ihr bei höherer Temperatur gebildet wird, mit Zähigkeit gefesselt hält. Oder sollte eine gewisse Menge in ihr aufgespeicherter atmosphärischer Luft eine stets neue Oxydation bewirken? Hierüber hofft der Vf. noch nähere Versuche anstellen zu können und solche mit der Fortsetzung dieser Arbeit zu veröffentlichen. (Pol. C.-Bl. 27. 1547.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Hierbei eine literarische Beilage von Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandl. in Berlin.

№ 18. **Chemisches Central-Blatt.** 6. Mai 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber die krystallinischen Hydrate der Schwefelsäure, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Decharme, Ueber die *aufsteigende Bewegung von Flüssigkeiten* in Capillarröhren. (Forts.) (Ann. chim. phys. [5] **1**. 145. 318.)

E. Budde, Ueber die *Abweichungen der Gase*, insbesondere des Wasserstoffes, vom *Mariotte'schen Gesetze*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 30.)

Nichols, Ueber die Bestimmung der *spec. Wärme von Gasen und Dämpfen* bei constantem Volumen. (Forts.) (Philos. Magaz. [4] **46**. 361.)

J. Moutier, Untersuchungen über die von einem Körper unter zwei verschiedenen Zuständen, aber bei derselben Temperatur ausgegebenen *Dämpfe*. (Ann. chim. phys. [5] **1**. 343.)

H. Henvig, Das *Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers* unabhängig von der Temperatur. (Pogg. Ann. **151**. 177.)

A. Kurz, Ueber eine Bestimmung der *specifischen Wärme der Luft*. (Poggend. Ann. **151**. 173.)

K. Puschl, Ueber *Körperwärme* und *Aetherdichte*. In einer vor Kurzem gegebenen Notiz (C.-Bl. 1874. 177) hat Vf. auf Grund theoretischer Vorstellungen vom Wesen der Körperwärme die Ansicht ausgesprochen, dass die Anomalie der specifischen Wärme des Kohlenstoffes in Zusammenhang stehe mit seiner anomalen Transparenz für die Wärmestrahlung der Körper bei niedriger Temperatur. In Bezug darauf entwickelt der Vf. in gegenwärtiger Abhandlung die Bedingungen, unter welchen nach seiner Theorie das Gesetz von DULONG und PETIT bestehen kann. Diese Bedingungen sind: 1. In den festen Körpern ist die lebendige Kraft der Atombewegung nur klein im Vergleiche mit der im Aether zwischen den Atomen durch Reflexionen angesammelten Strahlenmenge; 2. die Körper sind für ihre eigene innere Strahlung bei den gewöhnlichen Temperaturen nahezu vollkommen opak; 3. die chemischen Aequivalentgewichte der Körper sind keine relativen Atomgewichte, sondern Gewichtsmengen mit gleich viel Atomoberfläche. Nach letzterem Satze würde die chemische Aequivalenz zweier Gewichtsmengen verschiedener Stoffe auf der Gleichheit der Flächensumme der darin vorhandenen Atome (d. h. auf der Gleichheit der in beiden Gewichtsmengen dem Aether dargebotenen Berührungsfläche) beruhen, und es wäre daraus zu schliessen, dass die chemischen Kräfte der Atome eine Flächenwirkung derselben und dass sie entweder etwas der Wärmestrahlung der Atome Aehnliches oder mit dieser selbst identisch seien. Wenn es fest stehe, dass Wärmestrahlen chemische Wirkungen ausüben, so könnten nach der Ansicht des Vf's. möglicher Weise alle chemischen Veränderungen der Körper durch Wärmestrahlen erzeugt oder veranlasst werden. Uebrigens würden Versuche nach Art der kürzlich von TH. HÜBNER publicirten Untersuchungen über die Transpiration von Salzlösungen (C.-Bl. 1874. 65) vielleicht geeignet sein, den auch von jenem Physiker vermutheten Zusammenhang des chemischen Aequivalentgewichtes mit der Oberflächensumme der Atome experimentell zu ermitteln. Wenn nach dieser Theorie die Wärme der Körper ihrem weit überwiegenden Theile nach in Bewegung des Aethers besteht, so liegt darin ein Mittel zur Bezeichnung einer unteren Grenze für die Dichte desselben. Aus der

specifischen Wärme des Wassers findet der Vf., dass die Dichte des Aethers jedenfalls mehr als 26 Billiontel von jener des Wassers betragen müsse, und dass sie wahrscheinlich weit grösser sei, als man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist. (Wien. Anz. 1874. 45.)

W. C. Röntgen, Ueber *fortführende Entladungen der Elektricität.* (Poggend. Ann. **151**. 226.)

Rob. Muencke, Ein *Universalbrenner.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 284.)

T. Beesley, Ueber einen einfachen *Apparat zur Gasanalyse.* (Chem. N. **28**. 295.)

J. Y. Buchanan, Ueber einen *Apparat zur Gasanalyse.* (Phil. Magaz. [4] **47**. 1.)

3. Anorganische Chemie.

Em. Schöne, Ueber das Verhalten von *Ozon* und *Wasser* zu einander. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 87; C.-Bl. 1873. 785.)

Jul. Thomsen, Ueber die *Basicität und Constitution der Jodsäure.* (Ber. Chem. Ges. 7. 112.)

J. Kolb, Untersuchungen über die *Säuregehalte der wässerigen Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte.* (Pol. C.-Bl. **27**. 826.)

F. M. Raoult, Ueber die *Absorption von Ammoniak* durch Salzlösungen. (Ann. chim. phys. [5] **1**. 262; C.-Bl. 1873. 771.)

M. M. P. Muir, Ueber *Perbromate.* Durch Sättigen von Ueberbromsäure mit Aetzkali wird das Kaliumsalz der Säure erhalten. Es ist isomorph mit dem überjods. und überchlorsauren Salze. Beim Vermengen wässeriger Lösungen von Kaliumperbromat und Chlorbarium und Zusatz von Alkohol wird hyperboms. Baryt in Krystallen gewonnen. Die Ueberbromsäure wird durch Schütteln von Brom mit einer wässerigen Lösung von Ueberchlorsäure dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 259.)

E. Priwoznik, Ueber die Bildung von *Schwefelmetallen* durch *Sulphurete des Ammoniums und der Alkalien.* (Ann. Chem. Pharm. **171**. 110; C.-Bl. 1874. 50.)

H. Kämmerer, Ein *Vorlesungsversuch mit Kalium.* Die grüne Farbe des Kaliumdampfes lässt sich leicht bei einem grösseren Zuhörerkreise sichtbar machen, wenn man das Metall in einem 0,3 Mtr. langen Rohre von schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrome verdampft. Das weite Rohr erfüllt sich rasch mit den prachtvoll grünen Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen als glänzender Metallspiegel verdichten, während der durch eine enge Oeffnung austretende selbstentzündliche Wasserstoff mit prächtig violettem Lichte und Erzeugung dichter Kalinebel verbrennt. Nach Beendigung des Versuches wird der Wasserstoff in dem Rohre allmälig durch einströmende Luft verdrängt und dadurch der die Rohrwandungen dicht bekleidende Kaliumspiegel in das intensiv blau gefärbte Quadrantoxyd verwandelt, das man auf diese Art in für Vorlesungszwecke sehr passender Form u. reichlicher Menge erhält. Die der Einströmungsstelle der Luft zunächst gelegenen Partien entfärben sich zuerst wieder durch Bildung von Kaliumoxyd; doch bedarf es bei Anwendung nur erbsengrosser Kaliumstücke vieler Stunden bis zur völligen Entfärbung der Masse. (Ber. Chem. Ges. **7**. 170.)

A. Bauer, Zur Kenntniss des *Ammoniaksodaprocesses.* Der Ammoniaksodaprocess, der von Solvay u. Co. in Couillet mit Erfolg in die Industrie eingeführt wurde, beruht bekanntlich auf der Bildung von schwer löslichem Natriumdicarbonat durch die Einwirkung von Ammoniumdicarbonat auf eine wässerige Lösung von Natriumchlorid. Diese Umsetzung geht jedoch, wie schon Schloesing u. Rolland (Annales de Chimie et de Physique [IV]. **14**. 5) gezeigt haben, nicht vollständig vor sich, und es ergiebt sich immer ein Verlust, der etwa ein Dritttheil der angewendeten Kochsalzmenge beträgt. Als Ursache hierfür haben die genannten Forscher den Umstand angegeben, dass das entstehende Natriumdicarbonat nicht ganz unlöslich sei und sich daher nicht vollständig ausscheidet. Vf. glaubt, dass hier noch ein anderer, bisher nirgends hervorgehobener Umstand von Belang ist, nämlich die Fähigkeit des Natriumdicarbonates (und Natriumcarbonates), sich mit Salmiak zu Ammoniumdicarbonat und Chlornatrium umzusetzen, worauf Vf. in seinem Berichte über die chemische Grossindustrie auf der Wiener Weltausstellung 1873 (Wien, Verlag der k. k. Hof- u. Staatsdruckerei, 1874) aufmerksam gemacht hat. Dass diese Umsetzung wirklich und zwar unter den verschiedensten Umständen vor sich geht, hat er an einigen Versuchen ersehen, die er angestellt hat, und die er im Folgenden mittheilt, da sie für den vorliegenden Fall nicht ganz unwichtig erscheinen.

Natriumdicarbonat wurde in einer Salmiaklösung gelöst und, um alles etwa vorhandene Monocarbonat in Dicarbonat umzuwandeln, ein Strom von Kohlensäure durchgeleitet, wobei sich in der That nach einiger Zeit eine Spur Natriumdicarbonat ausschied. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde nun der freiwilligen Verdunstung bei einer Temperatur von 8—15° C. überlassen, wobei sich, nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht hatte, schöne Kochsalzkrystalle ausschieden, deren Menge rasch zunahm, so dass leicht nachgewiesen werden konnte, dass alles als Dicarbonat in Lösung gebrachte Natrium in Chlornatrium übergegangen war. Derselbe Versuch wurde in der Weise wiederholt,

dass das Verdampfen der Lösung in einer grösseren Glasschale vorgenommen wurde, in welche man beständig einen Kohlensäurestrom leitete, so dass die Verdampfung in einer Atmosphäre dieses Gases erfolgte. Das Resultat war dasselbe wie oben. Alles Natrium krystallisirte als Chlorid. Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Umsetzung des Natriumdicarbonates mit Salmiak erst beim Eindampfen in der ganz concentrirten Lösung vor sich ging, so wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass man eine nicht völlig concentrirte Lösung von Natriumdicarbonat und Salmiak mit Kohlensäure sättigte und hierauf einer Temperatur von 15°C. unter Null aussetzte, wobei die Ausscheidung von Krystallen beobachtet wurde, die sich als Ammoniumdicarbonat erwiesen, welches also durch Umsetzung aus dem Natriumdicarbonate entstanden sein musste.

Es geht daraus hervor, dass bei niedriger Temperatur und in wässeriger Lösung der folgende Process vor sich geht:

$$CO\begin{cases}O.Na\\O.H\end{cases} + NH_4Cl = CO\begin{cases}ONH_4\\OH\end{cases} + NaCl.$$

Dieser Process geht aber in wässeriger Lösung auch bei höherer Temperatur vor sich, so z. B., wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre eine Lösung von Natriumdicarbonat mit Salmiak erhitzt und die Spitze der Röhre ins Freie ragt. Man findet dann das Ammoniumdicarbonat nach der Spitze sublimirt und das Natrium als Chlornatrium in der Lösung.

Vf. ist auf diese Thatsachen bei Versuchen aufmerksam geworden, welche er angestellt hat, um aus Chlorkalium, mittels Ammoniumdicarbonat, Kaliumdicarbonat darzustellen. Dies gelang bei Anwendung eines Ueberdruckes von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre leicht; aber, da das Kaliumdicarbonat leichter löslich ist als das entsprechende Natriumsalz, so schieden sich nur ca. 22 p. c. des angewendeten Chlorkaliums als Dicarbonat aus, während der Rest in Lösung blieb und, der Verdampfung überlassen, kein Kaliumcarbonat, sondern Kaliumchlorid lieferte. (Ber. Chem. Ges. **7**. 272.)

F. Wibel, Das Verhalten der *Calciumphosphate zu Calciumcarbonat* in höherer Temperatur. (Ber. Chem. Ges. **7**. 220.)

C. Marignac, Ueber die *Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes* und die Uebersättigung seiner Lösungen. (Ann. chim. phys. [5] **1**. 274; C.-Bl. 1874. 18.)

C. Scherlemmer, Ueber die *chemische Constitution des Chlorkalkes*. Vf. widerspricht der von Goepner (C.-Bl. 1873. 625) ausgesprochenen Ansicht über das Wesen des Chlorkalkes, indem er daran festhält, dass in letzterem in der That chlorige [wohl unterchlorige] Säure enthalten ist. Roscoe zeige diesen Versuch jedes Jahr in seinen Vorlesungen und dessen Praktikanten haben denselben hundert Mal wiederholt. Er selbst habe zur Entscheidung der Frage Lösungen von Chlorkalk mit verdünnter Salpetersäure und Schwefels. destillirt und die Destillate mit Quecksilber geschüttelt. In jedem Falle erhielt er eine reichliche Ausscheidung des braunen Oxychlorides, das alle die von Wolters beschriebenen Eigenschaften besass, und die Lösung enthielt stets eine kleine Menge von Quecksilberchlorid. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1509.)

C. Goepner, Ueber das *Wesen des Chlorkalkes*. Dem in der vorhergehenden Notiz Ausgesprochenen widerspricht Goepner. Um durch Zersetzung von Chlorkalk unterchlorige Säure, falls solche darin enthalten ist, zu erhalten, ist die Auswahl unter den Mineralsäuren eine beschränkte, da Salzsäure und Salpetersäure absolut nicht zu gebrauchen sind. Denn falls bei der Zerlegung durch Salzsäure unterchlorige Säure auftreten könnte, so würde dieselbe augenblicklich durch die mitanwesende überschüssige Salzsäure in Chlor und Wasser zerfallen. Andererseits bleibt zu bedenken, dass Salpetersäure, ihrer oxydirenden Eigenschaft wegen, sehr leicht im Stande sein wird, das im nascirenden Zustande befindliche Chlor in unterchlorige Säure zu verwandeln. Vf. wählte daher Schwefelsäure zur Wiederholung seiner Versuche, und er bestätigte von Neuem, dass durch Destillation des frisch bereiteten trocknen Chlorkalkes mit so viel verdünnter oder auch conc. Schwefelsäure, dass das nach älteren Anschauungen in demselben befindliche unterchlorigsaure Calcium nicht vollständig zersetzt werden konnte, nur Chlor und keine Spur von unterchloriger Säure nachzuweisen war. Ganz anders verhielt sich ein älteres, der Zersetzung durch atmosphärische Luft preisgegebenes und ein fabrikmässig erzeugtes, feuchtes Präparat. Beide lieferten, auf die vorhin angegebene Weise behandelt, neben viel Chlor grössere Mengen von unterchloriger Säure. Uebrigens bezieht sich Vf. auf die Mittheilungen von Richters und Juncker (C.-Bl. 1874. 98). (Ber. Chem. Ges. **7**. 270.)

P. Curie, Ueber die Darstellung von *wasserfreiem Aluminiumchlorid*. Thonerde wird zuerst in Schwefelaluminium verwandelt durch Erhitzen derselben in Schwefelkohlenstoffdampf nach der Gleichung $Al_2O_3 + 3CS_2 = Al_2S_3 + 3COS$. Das entstandene Sulphid wird dann durch Chlorwasserstoffgas in Chlorid umgewandelt. Um beide Processe zu vereinen, leitet man Chlorwasserstoffgas durch Schwefelkohlenstoff u. das gesättigte Gemenge beider durch eine mit Thonerde gefüllte und zum Rothglühen erhitzte Porcellanröhre. — Auf analoge Weise erhielt Vf. auch die wasserfreien *Chloride von Magnesium und Chrom*. (Chem. N. **28**. 307.)

P. T. Cleve, Ueber die *Verbindungen des Thoriums*. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] 21. 116.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber den *Palladium-Wasserstoff*. Die Absorption von Wasserstoff durch Palladium wurde von dem Entdecker dieser Erscheinung, Graham, zuerst als ein Phänomen der Auflösung oder der Condensation angesehen und deshalb mit dem Namen *Occlusion* bezeichnet. Später nahm Graham an, dass das Palladium mit dem Wasserstoffe eine Legirung zu gleichen Aequivalenten eingehe; er sprach diese Ansicht in der Abhandlung aus, in welcher er mittheilte, dass die Dichte des mit 80—900 Volum. Wasserstoff beladenen Palladiums beträchtlich niedriger ist als die des reinen Metalles, dass ferner die Zähigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit geringer sind als die des Palladiums, was ja in der That im Allgemeinen für die Legirungen gilt, und endlich, dass der Magnetismus zunimmt, gleich als hätte sich das Palladium mit einem sehr magnetischen Metalle verbunden. Diese Schlussfolgerungen Graham's haben im Allgemeinen Annahme gefunden, obgleich das Maximum des absorbirten Wasserstoffes (982 Vol.), wie auch Gr. selbst bemerkt, nur 0,772 Aeq. Wasserstoff für 1 Aeq. Palladium entspricht (H = 1, Pd = 106,5). Favre hat in einer neueren Arbeit mit Gr. angenommen, dass das Palladium sein Aequivalent Wasserstoff fixirt, und stützt sich darauf, dass innerhalb der Versuchsgrenzen das Metall, sobald es gleiche Gewichtsmengen Wasserstoff absorbirt, auch gleiche Wärmemengen entwickelt. Die Vff. kommen dagegen durch ihre Versuche zu dem Resultate, dass die Erscheinung zusammengesetzterer Natur ist. Sie haben ihre Beobachtungen nämlich zur Beantwortung folgender zwei Fragen angestellt: 1. Bildet der Wasserstoff wirklich eine Verbindung mit dem Palladium oder löst er sich einfach in dem Palladium? 2. Welches würde, wenn eine chemische Verbindung statthat, die Formel dieser Verbindung sein? Gelöst wurden diese Fragen durch Bestimmung der Spannungen, welche das von dem Palladiumwasserstoffe bei verschiedenen Temperaturen ausgegebene Wasserstoffgas zeigt. Bekanntlich erleiden diejenigen zusammengesetzten Körper, welche durch directe Vereinigung eines Gases mit einem festen Körper entstehen, unter dem Einflusse der Wärme eine partielle Zersetzung, welche für jede Temperatur durch eine unveränderliche und von der Quantität des nicht zersetzten Productes unabhängige Spannung gemessen werden kann; dies ist die Dissociationsspannung der chemischen Verbindung. Im Gegentheile entwickeln die Körper, welche Gase nur gelöst enthalten (z. B. kohlensaures Wasser), und diejenigen, welche Gas in sich condensirt haben (z. B. das mit Wasserstoff beladene Platinschwarz), Gase, die für eine bestimmte Temperatur, je nach der Menge des absorbirten Gases, auch verschiedene Spannungen besitzen. Hierauf gründet sich die Untersuchungsmethode. Palladium, am negativen Pole eines Voltameters mit Wasserstoff gesättigt, wurde in eine Glasröhre gebracht, die einerseits mit einem Manometer u. andererseits mit einer Sprengelschen Luftpumpe communicirte, durch welche Anordnung es möglich wurde, sowohl ein Vacuum zu erzeugen, als auch während des Versuches bestimmte Gasvolumina auszutreiben.* Wenn man in der Nähe von 100° operirt und allmälig immer mehr und mehr Gas extrahirt, so erhält man unter Anwendung von geschmolzenem Palladium und Palladiumschwamm die in der folgenden Tabelle verzeichneten Resultate, welche die für die verschiedenen Sättigungsgrade beobachteten Spannungen ausdrücken:

	Geschmolzenes Palladium		Palladiumschwamm	
Temperatur	Wasserstoff vom Palladium fixirt	Spannung	Wasserstoff vom Palladium fixirt	Spannung
100,2°	809 Vol.	1428 Mmtr.	775 Vol.	715 Mmtr.
99,8°	743 „	909 „	743 „	493 „
100°	700 „	598 „	718 „	361 „
100°	672 „	454 „	648 „	247 „
100,5°	642 „	353 „	—	—
. . . .	. . .	. . .	. . .	. . .
99,8°	610 „	238 „	608 „	227 „
100°	595 „	225 „	590 „	225 „
100,1°	402 „	230 „	300 „	224 „

*Da das mit Gas gesättigte Palladium bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff entwickelt, so muss man, wenn man die absorbirte Gasmenge genau bestimmen will, das Metall, sobald es aus dem Voltameter kommt, zuerst in einen kleinen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Ballon bringen, welcher mit einer Gasentwickelungsröhre versehen ist. Man erhitzt hierauf das Wasser zum Sieden und sammelt das entwickelte Gas. Nach der Abkühlung kann man das Metall herausnehmen und in den manometrischen Apparat bringen, ohne dass Gasverlust eintritt. Diese vorläufige Operation ist unbedingt nöthig, wenn man mit gehämmertem Metalle arbeitet, welches, aus dem Voltameter entfernt, sich rasch in Berührung mit der Luft erhitzt in Folge der Verbrennung des Wasserstoffes.

Diese Tabelle zeigt: 1. dass, jemehr der fixirte Wasserstoff 600 Vol. übersteigt, die Spannungsverminderung durch Entziehung bestimmter Gasmengen um so beträchtlicher ist; dieses Verhalten ist der Charakter einer Lösung; 2. dass die Spannung unterhalb 600 Vol. constant wird, welches Verhalten der Charakter einer chemischen Verbindung ist. 600 Vol. aber entsprechen ungefähr $^1/_2$ Aeq. Wasserstoff für 1 Aeq. Palladium. Von dieser Grenze an verhält sich das hydrogenirte Palladium wie eine wirkliche chemische Verbindung, die fähig ist, Dissociation zu erleiden, und deren Spannung nur von der Temperatur abhängt, ganz so wie Debray für kohlensauren Kalk fand.

Um diese Unveränderlichkeit der Spannung, welche die Verbindung charakterisirt, noch augenscheinlicher darzuthun, führen die Vff. die Resultate einer Reihe von Versuchen an, die in der Nähe von 160° ausgeführt worden sind:

Temperatur	Wasserstoff durch Palladium fixirt	Spannung
160°	589 Vol.	1475 Mmtr.
161°	574 „	1500 „
160,5°	480 „	1480 „
161°	290 „	1482 „
160°	200 „ *	1480 „

Weitere Versuche, welche zwischen 120 und 180° ausgeführt wurden, zeigten, dass innerhalb dieser Temperaturgrenzen die Erscheinung immer denselben Charakter bewahrt, d. h. dass die Spannung unverändert bleibt, sobald die absorbirte Wasserstoffmenge nicht mehr wie 600 Vol. beträgt, d. h. nicht mehr, als der Formel Pd_2H entspricht. Es wurden folgende Zahlen erhalten, welche die Möglichkeit geben, die Curve der Dissociationsspannung zu construiren.

Temperatur	Dissociationsspannung der Verbindung Pd_2H	Temperatur	Dissociationsspannung der Verbindung Pd_2H
20°	10 Mmtr.	100°	232 Mmtr.
30	16 „	110	336 „
40	25 „	120	467 „
50	36 „	130	624 „
60	50 „	140	812 „
70	65 „	150	1104 „
80	106 „	160	1475 „
90	160 „	170	1840 „

Die Zahlen dieser Tabelle wurden unter Anwendung eines Palladiumdrathes erhalten. Ein Drath eignet sich für solche Bestimmungen besser als ein Blech, weil man mit ihm rascher zu einer Spannungsgrenze kommt. Uebrigens ergiebt ein Blech, wenn auch langsamer, schliesslich dieselben Resultate. Geschmolzenes Metall und gehämmertes Metall verhalten sich in Bezug auf die Spannungserscheinungen ganz gleich. Auch ist es gleichgültig, ob die Verbindung unter Anwendung des elektrischen Stromes oder durch Eintauchen des Metalles in Wasserstoffgas erzeugt wird

Aus der Tabelle ergiebt sich, dass die Verbindung Pd_2H bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich Wasserstoffges ausgiebt. Die Spannungen des Wasserstoffgases, welche die Zersetzung der Verbindung limitiren, wachsen Anfangs langsam; von 140° an aber bringen schon geringe Temperaturerhöhungen sehr beträchtliche Spannungszunahmen hervor. Zwischen 130 und 140° wird die Spannung gleich dem Atmosphärendrucke. Man kann daher den Palladiumwasserstoff bei einer Temperatur über 130° nicht destilliren, wenigstens nicht ohne Anwendung von comprimirtem Wasserstoffgase. Die für die Darstellung geeignetste Temperatur ist 100°, bei welcher die Dissociationsspannung noch nicht $^1/_3$ des Atmosphärendruckes beträgt. Die Versuche der Vff. thun also dar, dass das Palladium mit dem Wasserstoffe eine bestimmte chemische Verbindung von der Formel Pd_2H bildet und dass diese ihrerseits Wasserstoffgas in wechselnden Mengen absorbiren kann. Aus diesem

---

* Wie die Tabelle zeigt, konnte man ungefähr $^2/_3$ Gas aus der Verbindung extrahiren, ohne dass die Spannung abnahm. Wenn man die letzten Spuren von Pd_2H zersetzt hat, bleibt das Palladium mit gelöstem Wasserstoffgase gesättigt. Es tritt dann der Fall einer Lösung ein, und weitere Entziehungen von Wasserstoff müssen die Spannung sehr rasch vermindern, wie sich auch aus den folgenden drei Bestimmungen ergiebt:

Temperatur	Gasvolumen	Spannung
161°	62 Vol.	731 Mmtr.
160°	38 „	435 „
161°	29 „	391 „

Verhalten erklären sich auch die abweichenden Resultate, die Graham selbst erhalten hat, je nachdem er Platindrath oder Platinschwamm anwandte.

In einer zweiten Mittheilung zeigen die Vff., dass auch das *Kalium* und *Natrium* mit dem Wasserstoffe Verbindungen geben, welche nach den Formeln K_2H u. Na_2H zusammengesetzt sind. (C. r. **78**. 686. 807.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

V. Meyer und **L. Dulk**, Ueber die *Constitution einiger Chloralverbindungen*. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 65; C.-Bl. 1870. 419; 1872. 83.)

E. Brackebusch, Ueber *Nitroverbindungen aus der Allylreihe:* Nitropropylen, $C_3H_5NO_2$, Natriumnitropropylen, $C_3H_4NaNO_2$, Kaliumnitropropylen, $C_3H_4KNO_2$, Allylamin, $C_3H_5.NH_2$, Allylnitrit, $C_3H_5.NO_2$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 225.)

A. P. N. Franchimont, Ueber die Einwirkung des *Phosphorpentachlorids auf Natriumalkoholat*. Frisch dargestelltes Phosphorpentachlorid wurde in von Wasser und Alkohol völlig befreitem Aether vertheilt und nach und nach zu ebenso in Aether vertheiltem alkoholfreien Natriumalkoholat gefügt; der ganze Apparat stand in einem Gemische von Kochsalz und Eis, und auch die Materialien waren zuvor durch eine Kältemischung abgekühlt. Die Einwirkung war ziemlich heftig; nachdem sie vorüber war, wurde abfiltrirt und der Aether durch Einleiten von trockenem Wasserstoff verjagt. Das entweichende Gas brannte nicht mit grün gesäumter Flamme; aber eine darein gehaltene Perle von Kupferoxyd färbte die Flamme grün. Vf. liess dann das Glas durch eine alkoholische Lösung von Silbernitrat streichen, versetzte diese nachher mit Ammoniak, filtrirte von ausgeschiedenem Silber ab und übersättigte mit Salpetersäure; es entstand aber kein Niederschlag von Chlorsilber. Der Aether liess nur einen sehr geringen Rückstand, worin keine Phosphorsäure nachgewiesen werden konnte, während das von der ätherischen Lösung abfiltrirte Salz, nach Lösung in Wasser, stark alkalisch reagirte und Chlor und Phosphorsäure enthielt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 215.)

G. Kraemer, Ueber die *Oxydationsproducte des Isobutylalkohols* und das aus dem sog. Isobutylaldehyd entstehende *Trichloraceton*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 252.)

C. Friedel, Ueber das *Pinakolin*. Vf. verwirft die hierfür von Butlerow (C.-Bl. 1873. 803) vorgeschlagene Formel $(CH)_3C - CO - CH_3$ und hält dagegen die von ihm und Silva (C.-Bl. 1873. 211) gegebene für richtig. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 98; Ber. Chem. Ges. **7**. 122.)

A. P. N. Franchimont, Ueber ein *Anhydrid der Citronensäure*. Vf. liess Chlorwasserstoff auf Citronensäure einwirken und erhielt eine syrupförmige Säure, welche er nach seinen bisherigen Beobachtungen für eine Mischung von Citronensäureanhydrid und unveränderter Citronensäure ansieht. (Ber. Chem. Ges. **7**. 216.)

E. Neison, Ueber *Sebacylsäure*. Die Säure wurde durch Verseifen von Ricinusöl mit Aetznatron und nachheriges Zersetzen der Natronverbindung dargestellt. Sie erscheint in federigen Krystallen oder in kleinen Schuppen, die in 22 Thln. kochenden Wassers löslich sind; in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Sebacylsäure widersteht der Einwirkung von kochender Salpetersäure, selbst wenn das Kochen mehrere Stunden lang währt, und wird auch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure nicht im Geringsten angegriffen. Vf. hat die Kalium-, Natrium-, Calcium-, Barium-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Aluminium-, Silber-, Quecksilber-, Nickel-, Eisen- und Kupfersalze der Säure dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 130.)

O. N. Witt, Ueber *Sebacylsäure*. Die vorhergehende Notiz veranlasst den Vf. zu folgenden vorläufigen Mittheilungen. Die meisten Salze dieser Säure bilden mit den Oxyden der schweren Metalle lösliche Niederschläge. Das Kobaltsalz dagegen $C_{10}H_{16}O_4Co + 2H_2O$, ist krystallinisch und mit rosenrother Farbe löslich, verliert bei 120° den grössten Theil seines Wassers und wird dabei prachtvoll violet. Der letzte Rest des Wassers entweicht bei etwas höherer Temperatur, unter gleichzeitiger geringer Zersetzung. Einmal erhielt Vf. auch das wasserfreie Salz in prachtvoll violet gefärbten Krystallen. — Die Darstellung der Sebacylsäure geschieht am besten, indem man das Ricinusöl mit überschüssiger stärkster Natronlauge mischt, das Gemenge einige Stunden bei 40° stehen lässt, den entstandenen harten Kuchen von der geringen Menge ausgeschiedener wässeriger Flüssigkeit trennt, zerstampft, rasch trocknet und in einem eisernen Gefässe unter Umrühren erhitzt, so lange das Gemisch nach Caprylalkohol riecht, nach dem Verschwinden des letzteren aber (wobei das Gemisch sich zu bräunen beginnt) sofort in kaltes Wasser ausschüttet. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel oder erhitzt man weiter, so schmilzt das Gemisch unter Entwickelung stinkender, leicht entzündlicher Gase und liefert beim nachherigen Lösen der Schmelze und Zersetzen der Lösung mit Salzsäure statt der Sebacylsäure viel einer anderen braunen,

durch Thierkohle nicht entfärbbaren, bei 45—50° schmelzenden, amorphen, im Wasser unlöslichen Säure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 219.)

A. Pinner, Ueber eine *Milchsäure der Allylreihe.* Durch Behandlung des *Aethyläthers der Trichlormilchsäure* mit Zink und Salzsäure erhielt Vf. ein flüchtiges Oel, welches bei 145—146° siedete und sich bei der Analyse als *Monochlorakrylsäureäther*, $CHClCHCOOC_2H_5$, ergab. Demnach waren aus dem Trichlormilchsäureäther bei der Reduction nicht nur zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, sondern noch ein Molekül Wasser abgespalten worden. Der Monochlorakrylsäureäther ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die unzersetzt bei 146° siedet, einen an die Stoffe der Allylreihe erinnernden Geruch besitzt und die Schleimhäute und die Augen ein wenig angreift. Er tauscht sehr leicht sein Chlor gegen Hydroxyl aus. Mit Bariumhydrat gekocht, löst er sich allmählich auf und liefert neben Chlorbarium und Alkohol das leicht lösliche, schwierig krystallisirende Bariumsalz einer Milchsäure, die Vf. als *Akrylmilchsäure* bezeichnet. — Mit alkoholischem Ammoniak giebt der Monochlorakrylsäureäther, unter Abscheidung von Chlorammonium, das in feinen Nadeln krystallisirende *Alanin* $CH(NH_2) = CH - COOH$. Auch durch Reduction des Trichlormilchsäureäthers durch Zinkstaub und Wasser bildet sich Chlorakrylsäureäther. (Ber. Chem. Ges. **7**. 250.)

R. Symons u. Th. Zincke, Ueber *Benzilsäure* und *Diphenylessigsäure.* (Ann. Chem. Pharm. **171**. 117; C.-Bl. 1873. 739.)

Wurtz, Ueber die Einwirknng von *Jodphosphor auf Zinkäthyl.* Mit Bezugnahme auf die Mittheilung von Gautier (C.-Bl. 1874. 228) bemerkt Vf., dass man bei dieser Reaction nicht eine dem Jodphosphor, PJ_3, analog zusammengesetzte Aethylverbindung, sondern nur Triäthylphosphin erhält. (Bull. soc. chem. Par. [N. S.] **21**. 146.)

Ad. Claus u. Emde, Zur Kenntniss der *Harnsäuregruppe.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 226.)

Ad. Claus u. Seippel, Ueber *Thioprussiamsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 233.)

Ad. Claus u. Siegfried, Ueber *Sulphoharnstoff.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 235.)

G. Delitsch, Ueber eine *neue Synthese des Guanidins.* (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 1; C.-Bl. 1874. 54.)

Reihe der aromatischen Körper.

Rud. Fittig, Ueber die *Umwandlung der Diazonitrobenzole in Nitrophenole.* (Ber. chem. Ges. **7**. 280.)

Th. Zincke, Ueber die Bildung von *Anthracen* aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser. (Ber. Chem. Ges. **7**. 276.)

C. Liebermann, Ueber die Einwirkung der *salpetrigen Säure auf Phenole.* Die von Gerhardt für das Orceïn abgeleitete Formel $C_7H_7NO_3$ ist nicht richtig; es gehen vielmehr aus der Wirkung des Ammoniaks auf Orceïn bei Luftzutritt zwei Farbstoffe hervor, $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$. Demnach würde erstere Substanz sich nach der Gleichung bilden:

$$2C_7H_9O_2 + NH_3 + 3O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3H_2O.$$

Es schien nun nicht unmöglich, dass die in dieser Gleichung fungirende vereinte Wirkung von Ammoniak und Luft unter Wasseraustritt sich gemäss der Gleichung

$$NH_3 + 3O = H_2O + NO_2H$$

durch die der salpetrigen Säure möchte ersetzen lassen. Ein vorläufiger Versuch mit Orceïn zeigte, dass, wenn man Orceïn in conc. Schwefelsäure löst und allmälig kleine Mengen gepulverten salpetrigs. Kalis hinzufügt, sich ein purpurrother Farbstoff bildet Ferner fand Vf., dass salpetrigsäurehaltige Schwefelsäure auf die meisten Phenole momentan und mit äusserster Leichtigkeit farbstoffbildend einwirkt. Er hat sich dadurch ein Reagens hergestellt, dass er in verschliessbarer Flasche 6 p. c. salpetrigs. Kali in conc. Schwefelsäure eintrug und durch Schütteln die Absorption der Dämpfe bewerkstelligte. Folgende Phenole gaben hiermit Farbstoffe: Resorcin (giebt Diazoresorufin), Phenol (giebt einen blauen Farbstoff), Kresol, Thymol und Phloroglucin. (Ber. Chem. Ges. **7**. 247.)

H. Goldenberg, Ueber einige *Benzoinderivate.* Das Benzoin geht durch längeres Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180° unter Abscheidang von sehr viel Jod in eine dicke Flüssigkeit über, welche nach dem Waschen mit kohlens. Alkali sich in Aether klar löst und beim Verdunsten desselben ein allmälig krystallinisch erstarrendes Oel hinterlässt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol werden daraus lange glasglänzende, spiessige Nadeln erhalten, welche bei 50° schmelzen und in allen Eigenschaften genau mit aus Benzylchlorür dargestelltem Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, übereinstimmen. — Vf. stellte ferner aus reinem Benzoin nach dem von Zinin (C.-Bl. 1861. 558; 1863. 449) angegebenen Verfahren *Desoxybenzoin* dar, neben welchem stets auch das in spröden Nadeln krystallisirende, bei 62° schmelzende *Toluylenhydrat* erhalten wurde. Beide Verbindungen liessen sich durch Erhitzeu mit rauchender Jodwasserstoffsäure sehr glatt in Dibenzyl überführen. Es ist auf diese Weise ein neuer directer Beweis dafür geliefert, dass die Structur des Kohlenstoffkernes des Benzoins und seiner Reductionsproducte die gleiche ist, wie diejenige des Dibenzylkernes. — Endlich erhielt Vf. durch Einwirkung von Zink und alkoholischer Salz-

säure auf Benzoin ein Condensationsproduct, welches aus 2 Mol. Benzoin und 2 At. Wasserstoff zusammengesetzt ist und als ein pinakonartiges Benzoinderivat: *Benzoinpinakon*, $C_{28}H_{26}O_4$, betrachtet werden muss. Es krystallisirt in langen, feinen, glänzenden Nadeln, welche constant bei 208° schmelzen. Auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf alkoholische Benzoinlösung, welche durch Salpetersäure stets schwach sauer erhalten wird, entsteht dieses Product. (Ber. Chem. Ges. **7**. 268.)

R. Kade, Ueber die Spaltung der *Dibenzyldisulphonsäure*. Das Kaliumsalz derselben, mit Kali geschmolzen, giebt *Oxydibenzylsulphonsäure*, $C_6H_4 . OH - H_2 - CH_2 - C_6H_4SO_3H$, weisse, feine, blättchenartige Gebilde, in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem fast unlöslich. Bei längerem Schmelzen entsteht *Dioxydibenzyl*, $C_6H_4 . OH - CH_2 - CH_2 - C_6H_4 . OH$, weisse, glänzende, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem leicht lösliche Blättchen. Ferner bildet sich gleichzeitig Paraoxybenzoësäure, etwas Phenol und Spuren von Benzoësäure. Es geht hieraus hervor, das die SO_3H-Gruppe bei dem Eintritte in das Dibenzyl denjenigen H ersetzt, welcher in der Parastellung zur Gruppe CH_2 steht. (Ber. Chem. Ges. **7**. 239.)

Peter Griess, Ueber die Einwirkung der *salpetrigen Säure auf Aethylanilin*. Hierbei entsteht allerdings, wie Vf. früher angegeben, Salpetersäurediazobenzol, doch wird immer nur eine verhältnissmässig geringe Menge des Aethylanilins in dieser Weise zersetzt. Der grösste Theil desselben dagegen wird in eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_{10}N_2O$ übergeführt, welche Vf. mit dem Namen *Nitrosoäthylanilin*, $(C_6H_5)_2(NO)N$ bezeichnet. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Vermischen der Lösungen von salzs. Aethylanilin und salpetrigs. Kalium. Sie ist ein schwach gelblich gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, welches schwerer als Wasser und darin unlöslich ist, leicht löslich in Alkohol und Aether, hat eine neutrale Reaction und verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen. Auch von gewöhnlicher starker Salzsäure und Salpetersäure wird sie gelöst, jedoch erleiden diese Lösungen unter Gasentwickelung alsbald Zersetzung. Versetzt man die salpeters. Lösung nach einigen Stunden mit Wasser, so wird ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirender neutraler Körper ausgeschieden. Unterwirft man das Nitrosoäthylanilin der Destillation für sich, so geht nur ein geringer Theil unverändert über, während sich der grösste Theil unter Bildung gelber Dämpfe und Hinterlassung von viel Kohle zersetzt. Wird seine alkoholische Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so wird es wieder in Aethylanilin zurückverwandelt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 218.)

R. Meldola und **D. Tommasi,** Ueber das *Phenyltrichloracetamid*, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \cdot H \\ C_2Cl_3 \quad O \end{matrix}\right\} N$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Trichloracetylchlorid; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmilzt bei 94,5° und giebt mit rauchender Salpetersäure ein in vielen gelben Nadeln krystallisirendes Nitroderivat. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 98.)

G. Papasogli, Ueber *Aldehydderivate des Naphtylamins*. (Ann. Ch. Pharm. **171**. 137.)

C. Liebermann u. **Aug. Dittler,** Ueber *isomere Nitroacetnaphtalide*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 240.)

E. Sonstadt, *Verbindung der Stärke mit Jod*. (Chem. N. **28**. 248.)

D. Tommasi, Ueber die Einwirkung von *Benzylchlorür auf Campher* bei Gegenwart von Zinkstaub. Hierdurch erhielt Vf. eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Siedepunkte folgende waren: A 108—112°; B 151—153°; C 161—165°; D 172—175°; E 186—189°; F 189—190°; G. 203—204°. Die Verbindungen sind sämmtlich flüssig, von angenehmem Geruche, unlöslich in Wasser und leichter als dasselbe: sie brennen mit stark leuchtender und russender Flamme. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 98.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Boutin, Ueber das Vorkommen beträchtlicher Mengen von *Salpeter* in zwei Varietäten von *Amarantus*. Seit seiner letzten Untersuchung über Amarantus blitum (C.-Bl, 1873. 230) hat Vf. andere exotische Species aus der Familie der Amarantaceen untersucht, welche vielfach als Zierpflanzen cultivirt werden, besonders Amarantus atropurpureus und Amarantus melancholicus ruber. Letzteres ist eine prachtvolle Pflanze: Ihre Höhe übersteigt nicht selten einen Meter und an der Basis erlangt der Stamm einen Durchmesser von 2 Cm. Die Blätter werden 10—15 Cm. lang und 20—25 Cm. breit. Die ganze Pflanze ist purpurroth. A. atropurp. ist von weniger tiefrother Farbe; auch diese Species erreicht auf gutem Boden eine beträchtliche Höhe. Beide Pflanzen stammen aus Indien. Vf. giebt an, dass er in der trocknen Substanz von A. ruber 16 p. c. Salpeter gefunden habe, was per Kilogrm. 22 Grm. Stickstoff und 72 Grm. Kali entspricht. A. atropurp. enthielt 22,77 p. c. Salpeter oder per Kilogr. 31 Grm. Stickstoff und 103,5 Grm. Kali. Wenn man die Pflanzen an freier Luft eine gewisse Zeit lang trocknet, so bedeckt sich der Stamm mit einer krystallinischen Efflorescenz von Salpeter. Beim Einäschern sprüht die getrocknete Substanz wie Pulver. (C. r. **78**. 261.)

F. A. Flückiger, Ueber das *Muscatstearopten*. Das in höchst geringer Menge aus grossen Quantitäten des ätherischen Oeles der Muscatnüsse, sowohl von *Myristica fragrans Houtt.* als auch von *M. fatua Hout.* (*M. tomentosa Thunbg.*) zu gewinnende Stearopten (genannt Myristicin) soll nach den älteren in der chemischen Literatur seit Jahrzehnten fortgeführten Angaben in Wasser löslich sein. Vf. hat dasselbe aus Weingeist schön krystallisirt erhalten in äusserst leichten Schüppchen, deren Form nicht zu bestimmen ist. Trotz sehr oft wiederholten Umkrystallisirens besitzen sie stets denselben Muscatgeruch; sie schmelzen bei 54° und lösen sich, wie zu erwarten war, in Wasser durchaus nicht auf, sondern nur in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Substanzen dieser Classe. Von Eisessig werden sie unter Anfangs rother Färbung aufgenommen. In diesen wenigen Beobachtungen liegen schon, wie man sieht, fast eben so viele Widersprüche mit den bisherigen Angaben über Myristicin. Auch die Zusammensetzung ist eine andere als die von Mulder gefundene. Vier in des Vf. Laboratorium von Buri aufgeführte Analysen ergaben 75,4 Kohlenstoff und 12,28 Wasserstoff im Mittel. Um indess eine Formel mit einigem Rechte aufstellen zu können, wird Vf. versuchen, Derivate dieses Stearoptens zu untersuchen. (N. Rep. Pharm. **23**. 117.)

F. Wibel, Die Constitution des *Knochenphosphates*, insbesondere die Existenz und Bildung einer basischen Verbindung ($Ca_8P_2O_8 + xCaO$). J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 113.)

M. Pettenkofer u. **C. Voit,** Ueber die *Zersetzungsvorgänge im Thierkörper* bei Fütterung mit Fleisch u. Kohlehydraten u. Kohlehydraten allein. Die folgenden Untersuchungen schliessen sich an andere von den Vffn. früher beschriebene an. Sie wurden unter Benutzung des Respirationsapparates ausgeführt. Der Fettansatz im Thierkörper wird von den Vffn. aus dem Deficit an Kohlenstoff in den Ausgaben gegenüber den Einnahmen hergeleitet unter Berücksichtigung der Stickstoffausscheidung, welche den Maassstab für die Zersetzung der Eiweisskörper darstellt. Die Resultate sind folgende: Im Darmcanale des Hundes kann eine grosse Quantität Stärke in Traubenzucker umgewandelt und resorbirt werden: im Minimum verdaute 1 Kilo Hund 15 Grm. Stärke in 24 Stunden, während selbst 1 Kilo Mastochse bei reichlicher Fütterung nicht mehr als 12,7 Grm. aufnimmt; die Behauptung, dass der Hund als Fleischfresser nicht geeignet sei zu Fütterungsversuchen mit Kohlehydraten, ist deshalb nicht gerechtfertigt. Selbst bei sehr grossen Mengen Stärkemehl ist die Quantität des ausgeschiedenen Kothes nicht beträchtlich und er besteht grösstentheil aus Residuen der Darmsäfte; erst als die Quantität von 379 Grm. Stärke in 24 Stunden überschritten wurde, trat unveränderte Stärke in der fäcalen Entleerung auf. Der aufgenommene Zucker zerfällt vollständig in Kohlensäure und Wasser. Indess findet doch bei Fütterung mit Fleisch und Stärkemehl allein unter Umständen ein Ansatz von Fett statt. Man könnte demnach sehr geneigt sein, die oft behauptete Umwandlung von Kohlehydraten in Fett als erwiesen anzusehen. Es zeigt sich nun zunächst, dass die Fettbildung nicht proportional ist der verabreichten Menge der Kohlehydrate. Bei ausschliesslicher Fütterung mit 379 Grm. Stärke wurden 24 Grm. Fett angesetzt, bei Fütterung mit 608 Grm. 22 Grm. Dagegen zeigt sich der Fettansatz abhängig von der Menge des zugeführten Fleisches: so betrug er bei 379 Grm. Stärke und 1800 Grm. Fleisch 112 Grm., bei 379 Grm. Stärke und 800 Grm. Fleisch nur 55 Grm. Aus der Stickstoffausscheidung bei der ausschliesslichen Darreichung von Stärke lässt sich ableiten, wie viel Fleisch das Thier von seinem Körper hergegeben hat. Legt man diese Zahl zu Grunde und berechnet daraus, wie viel der Fettansatz in den Versuchen betragen musste, in denen Fleisch und Stärke gegeben wurden, so findet man eine ziemlich genaue Uebereinstimmung mit den durch das Experiment ermittelten Zahlen. Daraus geht hervor, dass das Fett aus dem Eiweiss des Fleisches entsteht. Natürlich muss immer eine gewisse Proportionalität bestehen zwischen der Menge der eingeführten Kohlehydrate und des gebildeten Fettes, da die Stärke das aus dem Zerfall des Eiweisses hervorgehende Fett vor der Consumption schützt. Dies ist also nur die Wirkung der Kohlehydrate; eine Bildung von Fett aus ihnen ist durch nichts bewiesen. Aus früheren Versuchen berechnen die Vff. aus 100 Grm. Fleisch eine Abspaltung von 11,22 Grm. Fett. Fügt man grosse Gaben Stärkemehl zum verfütterten Fleisch, so wird in der That nahezu 11 p. c. des Fleisches angesetzt. Die Vff. zweifeln nicht, dass das Verhalten der Kohlehydrate sich auch bei anderen Thieren als das gleiche erweisen werde, wenn es, streng genommen, durch die vorliegenden Versuche auch nur für den Hund erwiesen ist. In Betreff der folgenden Auseinandersetzungen über die zweckmässigste Art der Ernährung und Mästung etc. darf wohl auf das Original verwiesen werden, da sie nur eine Verwerthung früher schon berichteter Resultate enthalten. (Ztschr. f. Biol. **9**. 435; nach einem Referate von Salkowski im Medic. C.-Bl. 1874. 277.)

Parkes, Ueber *Erniedrigung der Körperwärme* durch Alkoholgenuss. (Ber. Chem. Ges. **7**. 261.

von Gorup-Besanez, Chemische *Untersuchung des Blutes* bei lienaler *Leukämie*. Die Versuche wurden mit hämorrhagischem Blute eines an lienaler Leukämie leidenden Mannes angestellt und es wurden dadurch ausser den Normalbestandtheilen noch folgende nachgewiesen: 1. Ein dem *Glutin* jedenfalls sehr nahe verwandter, aber nach seinem optischen Verhalten damit keineswegs identischer Körper, 2. *Hypoxanthin* in nicht unerheblicher

Menge, 3. *Ameisensäure* und kohlenstoffreichere flüchtige *Fettsäuren* und 4. eine nicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche starke organische Säure, welche jedenfalls nicht Milchsäure war. — Harnsäure, Xanthin, Leucin und Tyrosin konnten nicht aufgefunden werden. — Der Vf. knüpft hieran einige Betrachtungen über den Stand der Frage: welche Bestandtheile des leukämischen Blutes als für Leukämie charakteristisch mit Sicherheit anzusehen sind. (N. Rep. Pharm. **23.** 135.)

E. Langethal, die neueren und neuesten Forschungen über die *Species und Heimath der echten Rhabarber.* (Arch. Pharm. [3] **4.** 239.)

E. Sonstadt, Ueber die *antiseptischen und desinficirenden Eigenschaften des jodsauren Calciums.* (Chem. N. **28.** 297.)

F. A. Flückiger, Ueber *Bukublätter.* (N. Rep. Pharm. **23.** 102.)

v. Böck, Zur Kenntniss der *Anwendung und Wirkung des Chinins.* (N. Rep. Pharm. **23.** 118.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, Ueber die krystallographischen u. chemischen Beziehungen natürlicher *Schwefel-, Arsen- und Schwefelarsen-Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 152.)

Story-Maskelyne und **Flight,** *Caledonit* und *Lanarkit.* (Chem. N. **28.** 299; Journ. Chem. Soc. [2] **12.** 101.)

Church, Ueber *Autunit.* (Chem. N. **28.** 299.)

M. F. Simettinger, Ein *neuer Anthracit-Fund* in Kärnten. (Oesterr. Ztschr. **22.** 68.)

H. v. Schlagintweit-Sakünlünski, Ueber *Nephrit* nebst *Jadeït* und *Saussurit* im Künlün-Gebirge. (Arch. Pharm. [3] **4.** 133.)

F. A. Genth, Ueber *Korund,* seine Umwandlungen und die ihn begleitenden Mineralien: Spinell, Diaspor, Beauxit, Gibbsit, Quarz, Opal, Smaragdit (?), Zoisit, Feldspäthe, Turmalin, Fibrolit, Cyanit, Staurolit, Pyrophyllit, Damourit, Ephesit-Lesleyit, Paragonit, Euphyllit, Jefferisit, Chlorit, Kerrit, Maconit, Willcoxit, Pattersonit, Chloritoid, Margarit, erdiges Mineral von Gainesville, Dudleyit, Lazulit. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9.** 49.)

B. Niederstadt, Ueber *Estremadura-Phosphorit.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 107.)

F. B. Bischoff, Chemische *Untersuchung thüringischer Schiefer* aus der Nähe von Lehesten. (Arch. Pharm. [3] **4.** 130.)

P. W. Sheafer, Ueber den *Kohlenreichthum der Vereinigten Staaten.* (Oesterr. Ztschr. **21.** 233.)

E. Reichardt, Ueber die *Veränderungen des Wassers* der Quellen und Flüsse in verschiedenen Zeiten des Jahres. (Arch. Pharm. [3] **4.** 193.)

Prietze, Die neueren *Aufschlüsse auf dem Stassfurter Salzlager.* (Ztschr. für B.-, H.- und Salinenw. **21.** 119.)

Boussingault, Ueber die *sauren Wässer aus den Vulcanen der Cordilleren.* (C. r. **78.** 453. 526. 593.)

J. Domeyko, Ueber die *seitlichen Solfataren* der Vulcane von Chili und über einige *neue Mineralien.* (C. r. **78.** 328.)

7. Analytische Chemie.

R. Fresenius, Entdeckung der *salpetrigen Säure* in natürlichen Gewässern u. anderen sehr verdünnten Lösungen derselben. Nach den Untersuchungen von Kämmerer u. Aeby (C.-Bl. 1874. 235. 197) führt die Anwendung von Schwefelsäure unter Zusatz von Jodkaliumstärkekleister zur Auffindung der salpetrigen Säure zu Täuschungen, nämlich dann, wenn in den Wässern organische Substanzen vorhanden sind. Denn in diesem Falle tritt auch bei Abwesenheit von salpetriger Säure Bläuung ein, sobald Salpetersäure zugegen ist, welche durch die organischen Substanzen reducirt wird. Kämmerer wendet deshalb, wie in der citirten Mittheilung ausgeführt ist, Essigsäure an, welche nur salpetrige Säure, nicht aber Salpetersäure in Freiheit setzt. Vf. findet aber die Probe mit Essigsäure sehr wenig empfindlich und empfiehlt die folgende, welche auf der Thatsache beruht, dass sich sehr verdünnte Lösungen freier salpetriger Säure destilliren lassen, ohne dass die salpetrige Säure zersetzt wird. Dies wird durch Mittheilung mehrerer Versuche bestätigt. Versetzt man daher ein natürliches, salpetrige Säure enthaltendes Wasser oder eine andere sehr verdünnte Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit Essigsäure und destillirt in eine Vorlage, welche etwas mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumkleister enthält, so bringen gleich die ersten Tropfen des Destillates eine starke Bläuung hervor, selbst in dem Falle, wenn man in der ursprünglichen Flüssigkeit weder durch Schwefelsäure noch durch Essigsäure mit Jodkaliumstärkekleister salpetrige Säure nachweisen konnte. Der Vortheil für die Untersuchung der natürlichen Wässer liegt auf der Hand, da durch das Destillationsverfahren nicht allein alle die Körper von der Reaction auf Jodkaliumkleister ausgeschlossen werden, welche unfähig sind, sich zu verflüchtigen, wodurch die Reaction sehr an

Zuverlässigkeit gewinnt, sondern auch die Empfindlichkeit in hohem Grade gesteigert wird, weil schon in den zuerst übergehenden 10 oder 20 C.-C. der grösste Theil der vorhandenen Salpetersäure enthalten ist. — Enthält die Lösung nur salpetersaure Salze, so giebt sie bei gleicher Behandlung keine Reaction. Es wird somit die Anwendbarkeit der Destillationsmethode durch die Anwesenheit solcher Salze nicht beeinträchtigt. (Ztschr. anal. Chem. **12**. 427.)

H. Kämmerer, Ueber die *Auffindung von salpetriger Säure u. Salpetersäure im Wasser.* (Ztschr. anal. Chem. **12**. 377; C.-Bl. 1874. 235.)

Th. Bolas, Ueber die *Prüfung auf Salpetersäure* mittels Eisenvitriol und *Anwendung derselben zur Nachweisung der Nitrate im Trinkwasser.* (Chem. N. **28**. 248. 283.)

R. Blochmann, Ueber die *Bestimmung des Acetylens* in Gasgemischen und die Zusammensetzung des Acetylenkupfers. (Ber. Chem. Ges. **7**. 274.)

8. Technische Chemie.

Wisthoff, Ueber die *Fabrication des Fensterglases.* (Pol. J. **211**. 476.)

W. Ch. Roberts, Ueber die *Normal-Münzplatten der englischen Münze.* (Chem. N. **28**. 323; Journ. Chem. Soc. [3] **12**. 197.)

A. Valenciennes, Zur *Metallurgie des Wismuths.* (Ann. chim. phys. [5] **1**. 397.)

T. Wills, Ueber einige neue *Fabrications-Processe von Gas* für Beleuchtungszwecke. (Forts. u. Schluss.) (Pol. J. **211**. 445.)

P. Charpentier, *Ersparniss an Brennmaterial* bei allen Feuerungen, durch die Umwandlung der Brennstoffe in die Form von Gasen und durch Verbrennung derselben unter einem constanten Volumen. Diese Arbeit zerfällt in drei Abtheilungen. In der ersten giebt Vf. eine Kritik der jetzt üblichen Verbrennungsmethoden, aus welcher sich in Anbetracht der dabei stattfindenden Wärmeverluste ergiebt, dass die möglichste Erzielung an Wärme nur erreicht werden kann durch die Umwandlung der Brennmaterialien in Gase mittels des Einströmens von Luft und Wasserdampf in einen geeigneten Gaserzeugungsapparat. Das Brennen der Gase wurde aber bisher nicht richtig ausgeführt. Um eine vollständige Verbrennung zu erreichen, hatte man bisher nicht zweckmässige Verbrennungsapparate angewendet, und ausserdem beging man den grossen Fehler, die gasförmigen Verbrennungsproducte sich freiwillig ausdehnen zu lassen. — In der zweiten Abtheilung sucht Vf. zu beweisen, dass jede beliebige Feuerung, wenn sie ökonomisch sein soll, erfordert, dass die Verbrennungsproducte unter einem constanten Volum gehalten werden. Er giebt die Mittel an, mittels deren er eine vollständige Verbrennung unter constantem Volumen zu erzielen gedenkt. Dieser zweite Theil, beinahe nur theoretischer Natur, entwickelt neue Ansichten in der Wärmetheorie, welche in Form von Gesetzen zusammengefasst sind. — In dem dritten Theile wiederholt Vf. die früher angegebenen Bedingungen unter Anwendung auf einen allgemeinen Fall. (Pol. J. **211**. 421.)

Willis, jun., *Photographische Abdrücke in Platin, Iridium* etc. Vf. hat in England ein Patent auf ein neues Druckverfahren erhalten, welches im Wesentlichen darin besteht, dass Papier (oder Holz) mit einer Auflösung von Platin-, Iridium- oder Goldsalz oder einer Mischung von solchen getränkt, nach dem Trocknen mit oxals. oder weins. Eisen überzogen, wieder getrocknet und unter einem Negative belichtet wird, bis ein schwaches braunes Bild erscheint. Durch Aufstreichen einer Lösung von neutralem oxals. Kali wird das schwache Braun in ein kräftiges intensives Schwarz verwandelt. Für die praktische Ausübung des Verfahrens giebt Vf. die nachstehenden drei Recepte an: 1. Papier wird mit einer Auflösung von 1 Thl. Chlorplatinkalium in 48 Thln. Wasser überzogen. Nach dem Trocknen wird es mit einer Lösung von 1 Thl. salpeters. Bleioxyd in 12 Thln. Wasser getränkt; nach nochmaligem Trocknen wird es mit einer Auflösung von 1 Thl. oxalsaurem Eisenoxyd in 8 Thln. Wasser bestrichen, wozu man ein wenig Oxalsäure gesetzt hat, um das oxalsaure Salz löslich zu machen. Nach dem Trocknen kann das Papier unter einem Negative belichtet werden. Das Bild lässt man auf einer heissen Auflösung von oxals. Kali schwimmen; schliesslich wäscht man es in einer schwachen Lösung von Oxalsäure, in Wasser, in unterschwefligs. Natron und schliesslich wieder in Wasser. 2. Man verfährt ganz wie vorhin, nur nimmt man statt der Bleilösung eine Auflösung von 1 Thl. salpeters. Silberoxyd in 60 Thln. Wasser. Wenn die Bilder aus der schwachen Oxalsäurelösung kommen, taucht man sie entweder in eine starke Chlorammoniumlösung oder in eine schwache und darauf in eine schwache Ammoniaklösung, und schliesslich wäscht man sie mit Wasser aus. 3. Papier wird mit einer Auflösung von 1 Thl. Bromplatin in 40 Thln. Wasser, und nach dem Trocknen mit einer starken Auflösung von weins. Eisenoxyd getränkt und wieder getrocknet. Nun wird das Papier unter dem Negative belichtet und das so erhaltene Bild durch Schwimmenlassen auf heisser Lösung von oxals. Kali verstärkt. Sodann wird das Bild in schwache Oxalsäurelösung getaucht und schliesslich in Wasser ausgewaschen und getrocknet. (Phot. Arch. **15**. 26.)

V. Angerer, Herstellung von *Trockenplatten* nach dem Kaffee-Gummi-Verfahren. (Phot. Arch. **15**. 39.)
A. de Constant, *Photographisches Verfahren mit Collodion.* (Phot. Arch. **15**. 49.)
A. Hatzfeld, Ueber ein neues Verfahren zur *Conservirung des Holzes.* (C. r. **78**. 416.)
M. Boucherie, Ueber die *Conservation des Holzes durch Kupfervitriol.* (C. r. **78**. 487.)
O. Dammer, Zur Geschichte der *Feuerzeuge.* (Pol. Notizbl. **29**. 108.)

Ueber die krystallinischen Hydrate der Schwefelsäure,

von

BERTHELOT.

Vf. hat sich eine grössere Menge des zweiten Schwefelsäurehydrates SO_4H, HO dargestellt. Die Krystalle, welche einen sehr starken Glanz besassen, waren durch achttägige Berührung mit einer porösen Porcellanplatte möglichst von Flüssigkeit befreit und wurden in diesem Zustande zu den folgenden thermischen Bestimmungen benutzt. Beim Lösen in $200H_2O_2$ ergab sich bei einer Temperatur von 11,5° im Mittel von drei Versuchen: + 3,56 Cal. Andererseits entwickelte die gleiche Menge geschmolzener Säure unter gleichen Umständen + 5,40, woraus sich die Schmelzungswärme des Hydrates SO_4H, HO = + 1,84 berechnet. Die Zahl übertrifft bedeutend die Schmelzungswärme des Hydrates SO_4H = + 0,43, und auch die Summe derselben + der des Wassers: + 0,43 + 0,72 = + 1,15.

Die Verbindung des flüssigen Wassers mit dem flüssigen Monohydrat zu flüssigem Dihydrat giebt + 8,46 — 5,40 = + 3,06. Die Verbindung von festem Wasser mit festem Monohydrat zu festem Dihydrat giebt + 8,03 — 3,56 — 0,72 = + 3,75.

Von fester SO_3 ausgehend, erhält man für das erste Hydrat (fest) + 9,9
„ „ SO_3 „ „ „ „ „ zweite „ „ + 3,7.

Diese Zahlen sind sowohl unter sich als auch mit der Hydratationswärme der wasserfreien Salpetersäure zu vergleichen:

NO_3 flüssig + HO flüssig = NO_6H flüssig entwickelt 5,3.

Vergleicht man die Wärme bei der Entstehung des zweiten Schwefelsäurehydrates mit der des Oxalsäure- und Traubensäurehydrates, so erhält man:

$S_2H_2O_8$ (fest) + H_2O_2 (fest) = festes Hydrat	+ 7,50
$C_4H_2O_8$ + $2H_2O_2$ (fest) = festes Hydrat	+ 1,67 × 2
$C_8H_6O_{12}$ + H_2O_2 (fest) = festes Hydrat	+ 0,00.

Diese Zahlen lassen keine einfache Relation erkennen, aber sie werden nützliche Anhaltspunkte bieten für die Discussion der Reactionen solcher Lösungen, innerhalb deren derartige bestimmte Hydrate existiren und mitunter die Theilung der Säuren und Basen regeln.

Die Existenz eines zweiten Schwefelsäurehydrates als bestimmter chemischer Verbindung, selbst im flüssigen Zustande, kann schon aus seinem thermischen Verhalten geschlossen werden, selbst wenn man dieses direct nicht in Krystallen gewinnen könnte. Denn wenn man SO_4H successive mit solchen Wassermengen mischt, welche $^1/_8$ oder $^1/_4$ Aequivalenten entsprechen, so erhält man bis dahin, wo das zugesetzte Wasser = 1 Aeq. ist, Zahlen, die proportional der Wassermenge sind, während darüber hinaus die Werthe rasch abnehmen. Es scheint daher, dass die erste Wirkung des Wassers in der Bildung des bestimmten Hydrates SO_4H, HO besteht. Die grosse Stabilität dieser Verbindung, selbst in flüssigem Zustande, verglichen mit der anderer Schwefelsäurehydrate, lässt sich schon aus den Curven erkennen, die REGNAULT für die Dampfspannungen dieser Hydrate entworfen hat

(Ann. Chim. Phys. [3] 15. 173). In der That ist die Dampfspannung des Hydrates SO_4H, HO ausserordentlich schwach und ändert sich zwischen 0° und 50° beinahe gar nicht (von 0,1—0,6 Mm.), während die Spannung der Gemische SO_4H, 2HO; SO_4H, 3HO etc. bei 0° ebenfalls schwach ist, aber mit der Temperatur rasch zunimmt, was auf ein viel grösseres Bestreben zur Dissociation hindeutet.

Ein weiteres Argument liefern die specifischen Wärmen. Nach den übereinstimmenden Messungen von Pfaundleb, Thomsen und Marignac ist die spec. Molecularwärme des Hydrates SO_4H, HO fast gleich der Summe derjenigen seiner Componenten, während die der höheren Hydrate unterhalb dieser Summe liegt und rasch abnimmt, bis sie zuletzt geringer wird, als die des Wassers selbst, welches darin enthalten ist (ungefähr von $50H_2O_2$ an).

Diese Argumente können nicht allein als Beweismittel für die Existenz eines flüssigen Hydrates dienen, sondern führen auch noch zu einer anderen Consequenz, welche nicht ohne Interesse ist: Es muss nämlich die Wärmemenge, welche durch die Verbindung des Monohydrates mit einem zweiten Aequivalent Wasser entwickelt wird:

$$SO_4H + HO = + 3{,}1 \text{ (Alles flüssig)}$$

zwischen 0° und 50° und selbst darüber hinaus nahezu constant sein. Denn die Gleichung $U - V = (\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t)$, welche die Abhängigkeit der Verbindungswärme von der Temperatur ausdrückt, wird zufolge der eben erwähnten Relation der spec. Wärme Null, insofern diese zwischen den genannten Temperaturgrenzen als constant anzusehen ist. Für blosse Gemenge von Flüssigkeiten oder für dissociirte Verbindungen dagegen findet im Allgemeinen das Gegentheil statt. So wächst z. B. die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn man Schwefelsäuremono- oder dihydrat mit $100H_2O_2$ verdünnt, für eine Temperaturerhöhung um t° auch um den gleichen Werth, nämlich um + 21t, was für 100° von 0 an gerechnet ungefähr + 2,100 beträgt. Wendet man dagegen eine verdünnte Säure an, so ist diese Variation ungleichmässig und abnehmend. Vf. gedenkt, auf diesen Gegenstand bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Reactionen zwischen Wasser und Salpetersäure zurückzukommen. (C. r. 78. 716.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bestimmung des Extractgehaltes des Malzes nach der sog. Methode aus zwei Filtraten, von Eug. Weiss. Die Bestimmung der Ausbeute an Extract, welche das Malz liefert, hat, namentlich seit man begonnen hat, den Preis des Malzes darnach festzustellen, oder, wie man sagt, das Malz nach dem Extractgehalte zu kaufen, rasch eine allgemeinere Verbreitung gewonnen, und es ist vorzugsweise die Methode, gegründet auf den Abschwächungsgrad, welchen die Würze beim Verdünnen mit einer bestimmten Wassermenge erleidet, oder die sog. Methode aus zwei Filtraten, welche man wegen der Einfachheit in der Ausführung und der Präcision ihrer Angaben mit Vorliebe anwendet.

Das praktische Verfahren für diese Bestimmung ist im „Bayerischen Bierbrauer", 4. Jahrg. S. 80, 5. Jahrg. S. 183 und 8. Jahrg. S. 49 u. f., ausführlich besprochen. Das Princip der Methode ist folgendes:

Hat man eine Probe Malzschrot mit, wie gebräuchlich, der vierfachen Menge Wasser gemaischt, und erhebt man das specifische Gewicht der klaren (abfiltrirten) Würze, so wäre es ein Leichtes, aus demselben die Gesammtausbeute an Extract abzuleiten, wenn man wüsste, wie viel man von dieser Würze in dem ganzen Maischgute hat. Die abfiltrirte Würze kann man zwar direct messen; aber die Menge der in den Trebern gebliebenen Würze ist nicht bekannt. Um nun die Menge der letzteren zu ermitteln, schlägt man den Umweg ein, die bei der Filtration auf dem Filter gebliebenen, mit Würze durchtränkten Treber mit einer bestimmten Wassermenge zu verdünnen oder darin aufzuschwemmen, und auch das specifische Gewicht der davon resultirenden dünneren Würze oder sog. Anschwänzwürze zu erheben. Aus der Verringerung des specifischen Gewichtes, welche die bei den Trebern verbliebene Würze durch den Zusatz einer bekannten Wassermenge erleidet, kann man dann einen Schluss auf deren Menge im unverdünnten Zustande machen. Hat man auf solche Weise die bei den Trebern verbliebene Würzemenge ermittelt, so braucht man nur in Gedanken die ab-

filtrirte und gemessene Würzemenge damit zu vereinigen, beide zu addiren, um aus dem Gesammtquantum Würze von bekannt gewordener Concentration die Extractausbeute des geprüften Malzes abzuleiten.

Die hierfür dienende Schlussweise stellte man Anfangs* in der Formel dar:

$$\text{Extractausbeute in Grammen} = E\left(F+\frac{W \cdot e}{E-e}\right),$$

worin bedeutet:

F Volumen des ersten Filtrates oder der concentrirten Würze, ausgedrückt in Cubikcentimetern;
E Gramme Extract im Cubikcentimeter des ersten Filtrates, abgeleitet aus dem specifischen Gewichte derselben oder direct der Metz'schen Tabelle** entnommen;
e Gramme Extract in Cubikcentimetern des zweiten oder sogenannten Anschwänzfiltrates,
W Wassermenge in Cubikcentimetern, mit welcher die Treber auf dem Filter verdünnt, resp. aufgeschwemmt wurden.

Später hat es sich dann eingeführt, die Treber auf dem Filter mit demselben Volumen Wasser zu verdünnen, welches als Würze von dem Filter ablief, oder, was das Nämliche ist, die Treber wieder auf das ursprüngliche Volumen des Maischgutes, meist 400 C.-C. zu verdünnen. Die obige Formel nahm dadurch, indem W = F wurde, die einfachere Gestalt an:

$$\text{Extractausbeute} = E\left(F+\frac{Fe}{E-e}\right) = EF\left(1+\frac{e}{E-e}\right).$$

Die Rechnungsweise und das praktische Verfahren bei dieser Maischprobe sind indess noch einer weiteren Vereinfachung fähig, wenn man übereinkommt, bei allen derartigen Proben stets eine und dieselbe Menge Würze abzufiltriren. Nehmen wir z. B. an, man lasse bei 400 C.-C. verdünnten Maischgutes jedes Mal 250 C.-C. Würze ablaufen, oder, was ganz auf dasselbe hinaus kommt, nur operativ bequemer ist, man messe von dem Filtrate 250 C.-C. ab, vereinige den Rest des Filtrates wieder mit den Trebern auf dem Filter, bringe auf 400 C.-C, mische gehörig, filtrire abermals eine Probe der nunmehr verdünten Würze ab und erhebe das specifische Gewicht derselben. Man erhält dann, indem man in die letzte Formel für F die Zahl 250 setzt und die Formel entsprechend umwandelt, folgende neue Formel:

$$\text{Extractausbeute} = 250\,\frac{E^2}{E-e}.$$

Hat man nun eine Tabelle, in welcher für jedes specifische Gewicht der Würze die Extractmenge pro Cubikcentimeter, also der Werth von E oder e, und ausserdem für jedes E der Werth von 250 E^2 angegeben ist, so braucht man, nachdem man die specifischen Gewichte der beiden Würzeportionen bestimmt hat, nur die denselben entsprechenden Werthe von E, e und 250 E^2 aus derselben zu entnehmen und den letzteren Werth durch die Differenz der beiden ersteren Werthe zu dividiren, um die Extractmenge in Grammen, welche die bei dem Versuche angewendete Quantität (z. B. 50 Grm.) Malz liefert, zu erfahren. Da die Frage nach der aus einer Malzsorte zu erzielenden Extractausbeute für die Praxis von der grössten Wichtigkeit ist, so hat der Vf. sich der Mühe unterzogen, eine solche Tabelle zu berechnen. Diese Tabelle ist im Original abgedruckt. (Der bayr. Bierbr. 1873. Nr. 11; Pol. Bl. 27. 1502.)

Technische Notizen.

Ueber die Abstammung und Gewinnung des Kautschuks. Die umfangreiche und ausserordentlich rasch wachsende Verwendung von Kautschuk hat diesen Stoff, welcher in Europa zuerst nur zum Auslöschen von Bleistiftstrichen gebraucht wurde, jetzt zu einem Artikel erhoben, der eine der ersten Rollen in der Industrie spielt. Der Consum erfordert jährlich viele Tausende von Tonnen, und beinahe jede Gegend der Tropen wird zu dieser Lieferung herangezogen.

Die Pflanzen, welche Kautschuk liefern, gehören zu einer der drei nachstehenden natürlichen Ordnungen:

1. Euphorbiaceen, welche durch verschiedene Species von Bäumen (Hevea und Siphonia) repräsentirt werden und in den heissen und feuchten Thälern des Amazonenstromes u. des Rio grande do Norte wachsen.

2. Artocarpeen, denen verschiedene Spielarten der Ulé-Bäume (Castilloa elastica etc.), welche sich vom Golf von Mexico bis Guayaquil finden, und eine Reihe von Feigenbaum-Arten (Ficus

---

* Fluhrer's Diastase S. 150.

** Der bayerische Bierbrauer, 5. Jahrg. S. 252.

elastica etc.) angehören, die im nordöstlichen Indien, Vorderindien, Java und Nord-Australien wachsen.

3. Apocyneen, welche durch die Hancornia in Süd-Brasilien, die Landolphia im äquatorialen Afrika, die Vahea in Madagaskar und die Urceola in Malakka und Borneo repräsentirt werden. Alle diese Gewächse sind Klettersträuche und Stauden, mit Ausnahme des erstgenannten.

Die feinste Qualität des Kautschuks ist das Para-Kautschuk, unter welchem Namen das brasilianische Kautschuk, welches über diesen Hafen geht, im Handel vorkommt.

Die Einsammlung des Para-Kautschuks beginnt im August und wird bis in den Januar oder Februar fortgesetzt; in der Regenzeit ist die Milch oder der Saft zu wässerig, als dass man mit Erfolg arbeiten könnte. Wenn die Milch ausfliesst, hat sie die Farbe und Consistenz von Rahm; sie gerinnt jedoch bald durch die Absonderung des Kautschuks, welches dann in einer wolkenartigen Flüssigkeit suspendirt bleibt. Die Bäume werden in der Regel des Abends angezapft und am anderen Morgen wird die Milch eingesammelt.

Die Ausfuhr von Para-Kautschuk beläuft sich zur Zeit auf 5000 Ton. (à 20 Ctr.), von denen etwa die Hälfte nach Newyork geht. Es kommt in verschiedenen Formen in den Handel: „Biscuits", flache taschenartige Stücke, die über runden Formen, „bottles", welche in derselben Weise über flaschenartigen Formen hergestellt werden; „nigger heads", massive Kugeln von oft einem Fuss im Durchmesser, aus mehreren kleinen Stücken zusammengerollt, und endlich als lose unförmliche Stücke. Da das Para-Kautschuk stärker, reiner und dauerhafter als jedes andere ist, so ist es für Artikel, welche grosse Stärke und Elasticität erfordern, wie Federn für Eisenbahnwagen u. dergl., unentbehrlich.

Eine Waare von sonst ähnlicher Qualität, aber weniger rein, ist die im Handel als „Ceará-Scrap" (scrap: Schnitzel, Stück) bekannte. Sie ist gleichfalls, wie das Para-Kautschuk, ein Product der Hevea. Diese Bäume kommen in Französisch Guiana, Venezuela und im östlichen Peru in den dichten feuchten Wäldern längs der Flüsse zahlreich vor.

Den zweiten Rang unter den Kautschuk liefernden Pflanzen nimmt der Ulé-Baum ein, welcher massenhaft in Central-Amerika und im westlichen Südamerika südlich bis Peru vorkommt. Man zapft zwei, vielleicht drei Species an. Die Bäume gedeihen am besten in dicken, sumpfigen, warmen Waldungen, am schönsten in den Becken der Seen Nicaragua und Managua. Die Milch fliesst zu allen Jahreszeiten aus, ist aber im April am besten. Ein ordnungsmässig behandelter Baum von 18 Zoll im Durchmesser kann 20 Gallons Milch liefern, die 50 Pfd. Kautschuk geben. Man bringt in der Regel die Milch durch den Zusatz gewisser Pflanzensäfte zum Gerinnen; das Kautschuk sondert sich als eine weiche braune Masse ab, die wie frischer Käse riecht. Es wird dann meist in Kuchen gepresst, die etwa 2 Pfd. wiegen. Uebrigens kommen neben den Kuchen (tortillas oder meros) noch Kugeln (cabezzas) und bolas auf den Markt, welche letzteren durch das natürliche Eintrocknen der Milch in Baumeinschnitten gewonnen werden; die bolas sind besonders geschätzt. Im San-Juan-Districte (Nicaragua) arbeiten regelmässig 600 bis 800 Einsammler und etwa 2000 in der Umgegend von Panamá, wo man die Bäume niederschlägt, um das Kautschuk zu gewinnen.

Das Kautschuk von Neugranada (im Handel als Carthagena-Waare bekannt) kommt in $^3/_4$ Zoll dicken Platten in den Handel und ist von guter Qualität, obgleich ihm zuweilen in Folge ungeschickten Anzapfens der Bäume Gummi beigemischt ist, wodurch das Kautschuk theerig wird.

Die beste centralamerikanische Waare ist die unter dem Namen „Westindisches Kautschuk" bekannte; sie kommt übrigens nicht von den westindischen Inseln. Die feinste Sorte erscheint in Blöcken, welche aus dünnen Platten zusammengepresst sind, im Handel und ist sehr rein.

Guatemala-Kautschuk ist das schlechteste; es kommt in denselben Formen wie das westindische Kautschuk in den Handel, enthält aber theerartige Beimengungen.

Guayaquil-Kautschuk ist von sehr ungleicher Güte. Die besten Sorten sind weisslich u. bilden grosse Blöcke; die schlechteren Sorten sind schwammig und mit einer widerwärtigen schwarzen Flüssigkeit erfüllt, welche auf die Gesundheit der betreffenden Arbeiter schädlich einwirkt.

Die jetzt noch übrige Kautschuk-Region Amerikas umfasst die Hochebene Südbrasiliens, zwischen dem 18. und 20. Grade südlicher Breite. Sie liefert eine gute, unter dem Namen „Pernambuco-Kautschuk" bekannte Waare, welche von verschiedenen Arten der Hancornia erhalten wird. Diese Bäume erreichen die Grösse eines Apfelbaumes und haben schmale Blätter und herabhängende Zweige, was ihnen das Ansehen von Trauerweiden giebt. Der Saft wird jedoch nicht häufig abgezapft; man schätzt die Bäume mehr ihrer beliebten Früchte wegen.

Der wichtigste Kautschukbaum Asiens ist die Ficus elastica, welche besonders in Assam, Vorderindien, Java und Sumatra vorkommt; übrigens findet sich dieselbe auch in Australien. Das „Singapore-Kautschuk" (welches von Sumatra, Java, China, Manila, Penang und Malakka kommt) liefert vorzüglich die Ficus elastica; übrigens wird ein Theil des unter dem obigen Namen gehenden Kautschuks auch von der Urceola elastica, einer raschwüchsigen Kletterpflanze, geliefert, welche zuweilen eine Länge von 300 Schritten und den Umfang eines Mannes erreicht. Damit man die Milch gewinne, wird diese Pflanze regelmässig in kleinere Abschnitte zerhauen und das Ausfliessen des Saftes wird durch Erhitzen eines der Enden solcher Abschnitte beschleunigt. Durch einen Zusatz von Salz befördert man die Absonderung des Kautschuks. Die Qualität dieser Waare („Borneo-Kautschuk") ist gering.

Dagegen ist das Madagaskar-Kautschuk, welches man gleichfalls von einer Kletterpflanze ge-

winnt, vorzüglich; es wird namentlich in Frankreich benutzt und rangirt im Preise gleich nach dem Para-Kautschuk.

Das äquatoriale Afrika ist reich an Kautschuk liefernden Kletterstrauchen und Bäumen; die Ausbeutung und Zubereitung wird jedoch sehr nachlässig betrieben, und das Product ist in Folge ungeschickten Anzapfens sehr gering. Die Hauptausfuhrgegenden sind Gaboon (hier haben die Franzosen 1843 eine Niederlassung gegründet), Congo, Angola, Benguela und Zambesi.

Trotz der grossen Ausbreitung der Kautschuk liefernden Pflanzen liegt Grund zu ernsten Besorgnissen wegen der Zukunft der Kautschuk-Production vor. In Folge des leichtsinnigen Verfahrens der Eingeborenen verschwinden die Kautschukpflanzen, so weit sie zugänglich sind, mit erschreckender Raschheit; in grossen Bezirken sind sie schon vollständig ausgerottet, und man sorgt in keiner Weise für Nachzucht. Zwar finden sich noch immer Millionen von Stämmen in nahezu unzugänglichen Waldungen, aber hier sind sie eben nicht auszubeuten. (Sc. Americ. 1873; Ind.-Bl. 1873. 30. Oct.)

Erzeugung von Presshefe aus Bierhefe, nach J. V. Divis.[4] Die gewöhnliche Bierhefe besitzt einen bitteren, unangenehmen Geschmack und Geruch, eine schmutziggelbe Farbe und verdirbt leicht; deshalb eignet sie sich nicht zur Bereitung feiner weisser Backwaaren; andererseits macht ihr grosser Gehalt an Wasser selbst den Transport in Branntweinbrennereien beschwerlich. Vf. hat daher Versuche zur Erzeugung von Presshefe aus der Bierhefe angestellt und ist dabei zu folgendem Verfahren gelangt. Frische Bierhefe wird mit der 6- bis 8fachen Menge reinen, möglichst kalten Wassers, welchem ein wenig kohlens. Ammoniak zugesetzt wurde, vermischt, tüchtig umgerührt und dann in einem weiten, jedoch niedrigen Bottiche ruhig stehen gelassen. Die oben sich ansammelnde Flüssigkeit, welche die Verunreinigungen aufgelöst enthält, wird entweder durch vorsichtiges Neigen des Bottiches abgegossen oder durch Oeffnungen in der Wand des Bottiches, welche mit Stopfen verschliessbar sind, abgelassen, worauf neuerdings frisches Wasser zugegossen wird. Nach abermaligem Durchrühren wird die verdünnte Hefe in Filterpressen gedrückt. (Auf der Wiener Ausstellung befanden sich hierzu bestimmte Pressen.) Der flüssige, schmutzig gefärbte, übelriechende Theil fliesst ab, während zwischen den Presstüchern eine je nach dem Wunsche des Erzeugers mehr oder weniger consistente Hefenmasse zurückbleibt, welche mit wenig Stärkemehl und Malzmehl gemischt und in die Form der Getreidehefe verarbeitet wird, von welcher sie sich fast gar nicht unterscheidet, während sie bedeutend billiger ist. Manche Sorten von Bierhefe setzen sich nur ungemein schwierig ab; in diesem Falle kann nachgeholfen werden mit Stückchen von Eis und grösseren Mengen von Wasser oder mit etwas Alaun, den man jedoch erst nach dem ersten Aussüssen in Anwendung bringt. Selbstverständlich muss dann noch zum dritten Male ausgewaschen werden. Merkwürdiger Weise finden die Filterpressen bei den böhmischen Brauern noch wenig Beachtung; so weit dem Vf. bekannt, wendet dermalen nur H. Jelinek in Pilsen sie an. Das oben angegebene Reinigungsverfahren wurde vom Vf. bereits in mehreren Brauereien des nördlichen Böhmens eingeführt und hat sich vollständig bewährt. (Ztschr. für Zuckerind.; Polyt. Centralbl. **28.** 269.)

Ueber Anilinfarben. Für die Anilinfarben sind auf die hoch getriebenen Preise des Vorjahres in diesem Jahre überaus niedrige Notirungen erfolgt. Der Debit darin war daher auch etwas lebhafter und erfreute sich in Roth besonders in den verschiedenen Nuancen der O-Sorte, in Blau in der beliebten Mittelnuance, regen Abzuges. Bei Schwarz ist wiederholt darauf aufmerksam zu machen, dass das Schwarzsalz (salpeters. und salzs. Anilin) sich mit den verschiedenen oxydirenden Beizen nur zu Baumwollendruck eignet; in der Wollenfärberei muss dazu Indulin, das ein schönes Blauschwarz liefert, genommen werden. Das arsenfreie Nitrobenzol-Anilinroth ist gleichfalls, trotzdem dass sein Preis etwas höher ist, als der Preis der übrigens nur $^1/_{80000}$ Arsenik enthaltenden O-Sorte, sehr beliebt. Unter neuem Namen macht sich eine alte, mit Recht in Verruf gekommene Anilinfarbe wieder breit: das ehemalige Corallin, welches durch damit gefärbte Unterkleider giftige Wirkung auf die Haut zeigte, tauchte nämlich als Tropaeolin (Kressenfarbe) wieder auf. Während bekanntlich das neue Methylviolet wegen seiner lebhafteren Tinten das ehemals gangbare Hofmann'sche Patent-Aethylviolet in der Wollenfärberei verdrängt hat, ist die Buntpapierfabrication von diesem Tausche nicht befriedigt, weil das Methylviolet sich gegen Licht und schwache Säuren zu empfindlich zeigt. (Droguen-Ber. von Gehe u. Comp. in Dresden 1873.)

Wasserdichtes Seidenpapier, von R. Jacobsen. Man lässt Seidenpapier auf einer wässerigen Lösung von Schellack in Borax schwimmen und trocknet. Das Papier wird durch diese Behandlung durchsichtig und für Wasser sowohl wie für Fette undurchlässig. (Phot. Arch. **15.** 35.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 19. **Chemisches** 13. Mai 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Dufour, Ueber die *Temperaturveränderung* bei der *Diffusion von Gasen* durch poröse Scheidewände. (Arch. sc. phys. et nat. **49.** 103.)

A. Crova, Ueber *Interferenzerscheinungen* durch parallele Gitter. (Ann. chim. phys. [5] **1.** 407.)

F. C. G. Müller, Untersuchung über die *galvanische Polarisation* und die Vertheilung des Stromes in Elektrolyten. (Poggend. Ann. **151.** 286.)

E. Roscoe, Ueber ein *selbstregistrirendes Instrument zu meteorologischen Lichtmessungen* in allgemein vergleichbarem Maasse. (Pogg. Ann. **151.** 268.)

F. Braun, Ueber *elastische Schwingungen*, deren Amplituden nicht unendlich klein sind. (Pogg. Ann. **151.** 250.)

Joule, Modification der *Quecksilberpumpe*, mit Abbildung. (Chem. N. **29.** 89.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Thermische Untersuchungen über die *Vorgänge bei der Lösung; Reaction des Wassers auf die Salpetersäure.* Bei seinen Untersuchungen über die Bildung der Oxyde des Stickstoffes war Vf. veranlasst, die Wärme zu bestimmen, welche entwickelt wird, wenn man Salpetersäure von verschiedener Concentration mit Wasser verdünnt. Er hat diese Untersuchung vervollständigt und erweitert und benutzt dieselbe im Folgenden zur Besprechung einiger Probleme der chemischen Mechanik.

Tabelle der Verdünnungswärme. — Ein bekanntes Gewicht Salpetersäure, concentrirt oder schon vorher eine gewisse Menge Wasser enthaltend, wurde mit einem grossen Volum Wasser verdünnt. Alle Versuche beziehen sich auf Temperaturen zwischen 9 und 10°.

Wasserfr. Säure	Wasser	Formel	Dichte, gef.	Zugesetztes Wasser	Wärme entw. für NO_6H=63 Grm.
99,45	0,55	$NO_6H+0{,}02H_2O_2$	1,537 bei 11°	$116\,H_2O_2$	+7,10 Cal.
82,4	17,6	+0,75	1,477	150	+4,27
77,0	23,0	+1,06	1,452	160	+3,75
61,35	38,65	+2,205	—	205	+2,02
48,8	51,2	+3,665	—	106	+0,95
42,7	57,3	+4,70	1,273	125	+0,56
35,7	64,3	+6,3	—	160	+0,20
30,4	69,6	+8,0	—	190	—0,036
24,8	75,2	+10,625	—	57	—0,065
18,9	81,1	+15,05	—	85	—0,21
3,4	96,6	+100	—	100	—0,04

Mit Hülfe der Versuche hat Vf. die folgende für 9,7° geltende Tabelle berechnet, welche sich besser zur Vergleichung eignet:

Formel der ursprüngl. Säure $NO_6H + nH_2O_2$	Wärme entwickelt durch die Verdünnung, ber. durch Interpolation = Q, für eine Säure $NO_6H + 200\,H_2O_2$	Berechnung nach den empirischen Formeln
NO_6H	+7,15	+7,18
$NO_6H + 0{,}5H_2O_2$	+5,15	+5,16
1,0	+3,84	+3,86
1,5	+3,02	+2,96
2	+2,32	+2,29
3	+1,42	+1,39
4	+0,79	+0,79
5	+0,42	+0,37 u. +0,35
6	+0,20	— +0,20
7	+0,06	— +0,10
7,5	+0,00	— +0,055
8	—0,04	— +0,02
10	—0,09	— —0,13
15	—0,24	— —0,24
20	—0,18	— —0,18
40	—0,09	— —0,09
$100H_2O_2$	—0,03	— —0,036

Die Interpolation wurde auf Grund der Differenzen zwischen den einzelnen Beobachtungsresultaten ausgeführt. Die empirischen Formeln der dritten Columne sind die folgenden:

$$Q = \frac{16{,}25}{1{,}773 + n} - 2{,}04 \text{ von } n=0 \text{ bis } n=5;$$

$$Q = \frac{4{,}4}{n} - 0{,}53 \text{ von } n=5 \text{ bis } n=15;$$

$$Q = -\frac{3{,}60}{n} \quad \text{von } n=15 \text{ bis } n=200 \text{ u. darüber.}$$

Die durch diese Formeln berechneten Zahlen treffen nur annähernd mit denen des Versuches überein und dürfen nicht an Stelle der letzteren benutzt werden, wenn es sich um eine genaue Rechnung oder um eine Controle des Experimentes handelt.

Die graphische Curve, welche man erhält, wenn man die Anzahl der Wasseräquivalente der ursprünglichen Säure als Abscissen und die für eine endliche Verdünnung derselben ($200H_2O_2$) entwickelten Wärmen als Ordinaten nimmt, entspricht den Versuchen besser. Diese Curve, von hyperbolischer Form, ist analog derjenigen, welche die Verdünnung der Wasserstoffsäuren und der Alkalien (s. des Vfs. frühere Untersuchungen) charakterisirt. Sie zeigt im Allgemeinen, dass die Verdünnungswärme beinahe im umgekehrten Verhältnisse zu der Menge des Wassers steht, welches in der Säure bereits enthalten ist; ihr Lauf bietet aber einige interessante Eigenthümlichkeiten dar. Im Anfange, besonders in der Nähe von $2H_2O_2$, ist sie beinahe geradlinig, darauf folgt bis gegen $5H_2O_2$ eine schwache Krümmung, welche allmälig stärker wird. Bei etwa $7{,}5H_2O_2$ schneidet die Curve die x-Axe und fällt bis zu einem Minimum in der Nähe von $15H_2O_2$ herab. Endlich erhebt sie sich wieder asymptotisch gegen die x-Axe und bleibt fortwährend unterhalb derselben. Vf. stellt auf Grund dieser Thatsachen Betrachtungen über bestimmte Hydrate der Säure, über die progressive Verdünnung und über den Einfluss der Temperatur auf die Wärmeentwickelung an. (C. r. **78**, 769.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber die *Verbrennungswärme verschiedener Varietäten des rothen Phosphors*. Das Aussehen des rothen Phosphors hängt von der höchsten Temperatur ab, die bei seiner Darstellung erreicht worden ist. Beträgt diese Grenze 265°, so bildet das Product eine prächtig rothe Masse von glasigem Bruche, durch seinen Glanz an Realgar erinnernd; rother Phosphor dagegen, der bei 440° bereitet ist, ist orange mit mattem und körnigem Bruche; über 500° endlich wird er wieder dichter und von Farbe sehr lebhaft grauviolet. Der bei 580° bereitete Phosphor hat einen muscheligen Bruch. Die Transparenz sehr dünner Stücke erweckt den Gedanken, dass die Masse eine beginnende Schmelzung erlitten habe. Bei dieser Temperatur, der höchsten, welche die Vff. mit ihren Apparaten zur Anwendung bringen konnten, scheiden sich nicht selten rubinrothe Krystalle in dem rothen Phosphor ab. Diese verschiedenen Varietäten können durch nachträgliche Temperaturveränderungen allmälig in einander übergehen. Die Dichte und die Verbren-

nungswärme, zwei mit einander innig verbundene und für die Varietät charakteristische Eigenschaften, variiren continuirlich mit der Temperatur der Bereitung, wie sich aus den Versuchen der Vff. ergiebt. Die Dichten wurden bei 0° bestimmt, die Verbrennungswärme mittels des Quecksilbercalorimeters gemessen, indem man den fein gepulverten Phosphor mit entsprechend concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelte. Die Vff. haben sich überzeugt, dass der Angriff dieser Säure auf den Phosphor immer ein vollständiger war, indem das Gewicht der entstandenen Phosphorsäure genau der Menge des angewandten Phosphors entsprach. Der durch 650stündiges Erhitzen im Oelbade bei 265° dargestellte Phosphor hat bei 0° die Dichte 2,148, und seine Verbrennungswärme ist für jedes Gramm um 320 Cal. höher als die des rothen krystallisirten Phosphors. Der gewöhnliche rothe Phosphor dagegen giebt bei der Verbrennung 568 Cal. mehr als letzterer. Das bei 360° erzeugte Product hat die Dichte 2,19 und eine um 298 Cal. höhere Verbrennungswärme als der rothe krystallisirte Phosphor. Der bei 500° bereitete besitzt die Dichte 2,293 und ebenfalls eine höhere Verbrennungswärme als das genannte Präparat, und was endlich das bei 580° erhaltene geschmolzene Product betrifft, so konnte es nicht in hinreichend grosser Menge dargestellt werden, um die Dichte zu bestimmen; die Verbrennungswärme dagegen ist ungefähr um 50 Cal. niedriger als die des rothen krystallisirten Phosphors. Was diesen letztgenannten betrifft, welcher offenbar aus geschmolzenem rothen Phosphor krystallisirt ist, so beträgt seine Dichte 2,34, und bei seiner Verbrennung giebt jedes Gramm 5272 Cal. Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass der rothe Phosphor, wenn er bei Temperaturen unterhalb 580° dargestellt war, eine gewisse Menge von Wärme verliert, sobald man ihn stark genug erhitzt, um ihn zur Krystallisation zu bringen; der geschmolzene Phosphor dagegen, bei 580° bereitet, fixirt eine entsprechende Wärmemenge bei der Krystallisation. Die Eigenschaften des rothen Phosphors ändern sich also mit der Temperatur seiner Bereitung, und erst mit dem krystallinischen Zustande gewinnt er den Charakter einer bestimmten chemischen Species. (C. r. **78**. 748.)

J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen:* Fortgesetzte Untersuchungen über einige *Oxydations- und Reductionsmittel:* Die Bildung und Zersetzung der unterchlorigen Säure und der Jodsäure; Oxydation der Zinnchlorüre; Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel; übermangans. Kali als Oxydationsmittel; Oxydationswärme des Eisenchlorürs; Chromsäure als Oxydationsmittel. (Pogg. Ann. **151**. 194.)

3. Anorganische Chemie.

Is. Pierre und **Ed. Puchot**, Untersuchungen über das *Schwefelsäure-Dihydrat.* Wenn man flüssige Schwefelsäure von der Concentration, welche dem zweiten Hydrate entspricht, in eine Kältemischung von —5 bis 6° bringt, so beginnt dieselbe in der Regel, sobald ihre Temperatur +7,5° beträgt, zu krystallisiren, und diese Temperatur bleibt stationär, so lange noch flüssige Säure vorhanden ist; dagegen steigt die Temperatur der Kältemischung entsprechend. Erst nachdem die Schwefelsäure vollständig erstarrt ist, kühlt sie sich unter 7,5° ab. Bringt man dann die krystallisirte Säure in ein Bad, dessen Temperatur über 7,5° erhalten wird, so schmilzt sie und bewahrt dabei eine Temperatur von 7,5° so lange, bis sich sämmtliche Krystalle verflüssigt haben. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Schmelzungs- und Erstarrungspunkt der Säure bei 7,5° liegt, dass beim Krystallisiren eine reichliche Menge Wärme gebunden und diese bei der Verflüssigung wieder frei wird, ganz analog wie beim Wasser. — Das Schwefelsäuredihydrat geht leicht in den Zustand der Ueberschmelzung über. Oefter haben die Vff. Mengen von 500 bis 600 Grm. bis auf 0° abkühlen können, ohne dass Krystallisation stattfand. Diese trat aber sofort ein, sobald man einen Säurekrystall hineinbrachte. Durch Mischen der krystallisirten Säure mit Schnee oder gestossenem Eise erreicht man noch stärkere Temperaturerniedrigung als unter Anwendung der flüssigen Säure. 3 Thle. krystallisirtes Hydrat und 8 Thle. Schnee geben eine Abkühlung auf —26,25°, während unter Anwendung der gleichen Menge flüssiger Säure nur —19,5 erreicht werden. Durch Krystallisiren kann man in besonderen Fällen die Concentration der Schwefelsäure steigern. Als die Vff. eine Säure, deren Wassergehalt zwischen 1 und 2 Aeq. betrug (63° B.), abkühlten, so krystallisirte ein Theil davon und die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit zeigte nachher eine höhere Concentration (64° B.). Als man aber verdünntere Säure in gleicher Weise behandelte, trat keine Krystallisation ein, selbst bei Abkühlung auf —8 bis —10°. (C. r. **78**. 940.)

Wurtz theilt mit, dass, nach (älteren) Versuchen von **Croullebois** über die *Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffes*, diesem die Formel P_2H_4 zukommt. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 146.)

E. H. Horton, Ueber den *Zustand des Siliciums im Roheisen.* Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass das Silicium im Roheisen im Zustande einer chemischen Verbindung und nicht einer mechanischen Beimengung enthalten ist. (Chem. N. **29**. 107.)

A. F. Hargreaves, Ueber die *freiwillige Entzündung der Holzkohle.* Holzkohle, durch Verkohlen von Faulbaumholz in geschlossenen Cylindern erzeugt, wurde nach 24 Stunden

gepulvert und zur Abkühlung in offenen Gefässen stehen gelassen; hierbei fand allmälig zunehmende Temperaturerhöhung Statt, die in ungefähr 36 Stunden bis zur Entzündung führte. (Chem. N. **29**. 117.)

Bentemps erhebt Reclamation in Bezug auf die beiden Mittheilungen von Hennivaux (C.-Bl. 1873. 225. 328) über die *Insolation und die Entglasung des Glases*. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 166.)

J. Kolb, Untersuchungen über die Bildung des *Calciumsuperphosphates*. (C. r. **78**. 725.)

W. Crookes, *Atomgewicht des Thalliums*. Ausführliche Mittheilung. (Chem. N. **29**. 14. 29. 39. 54. 65. 75. 96. 105. 115. 126. 137. 147; C.-Bl. 1873. 62.)

C. Friedel, Ueber die Einwirkung der *schwefelsauren Thonerde in wässeriger Lösung auf Fluorcalcium*. Beide geben durch Wechselzersetzung schwefels. Kalk und Fluoraluminium. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 241.)

P. T. Cleve, Ueber die *Verbindungen des Lanthans*. (Bull. soc. chim. Par. **21**. 196.)

F. Radominski, Ueber ein *fluorhaltiges Ceriumphosphat*. Ein solches Mineral fand Vf. bei Korarfvet in der Nähe von Fahlun. Man hält es daselbst für Monazit, und in der That besteht es aus Phosphorsäure, Cer-, Lanthan- und Didymoxyd. Eine genaue Prüfung ergab jedoch einen Fluorgehalt, welcher bis jetzt wenigstens bei den Monaziten nicht angegeben wird. Das Mineral ist hellgelb bis bräunlich, schwach glasglänzend, durchscheinend; Dichte 4,93; Strich graugelb; es findet sich in unvollkommenen Krystallen mit gestreiften Flächen oder in krystallinischen Massen; es ist gut spaltbar und zuweilen findet es sich in verhältnissmässig grossen Mengen. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es schwer und unvollkommen, unter Entwickelung von Chlor angegriffen; Schwefelsäure und zweifach-schwefelsaures Kali hingegen zersetzen es vollständig; vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar; es findet sich eingesprengt in Albit und kommt fast immer zusammen mit Gadolinit, Hjelmit, Smaragd etc. gemengt vor. Diese Umstände erschweren die Analyse sehr. Folgende Zahlen beziehen sich auf Material, welches mit der Lupe möglichst sorgfältig ausgesucht war: 67,40 Cer-, Lanthan- und Didymoxyd, 1,24 Kalk, Spuren Magnesia, 0,32 Eisenoxyd, 27,38 Phosphorsäure, 4,34 Fluor. Ueberdies enthält das Mineral auch noch Spuren von Wasser. (C. r. **78**. 764.)

E. Berglund, Ueber einige *Doppelsalze der schwefligen Säure* und über die *kobaltschweflige Säure*. (Bull. soc. chim. Par. **21**. 212.)

Morin, Ueber einige *Bronzen* aus China und Japan. (C. r. **78**. 811.)

A. Welkow, Ueber *Aluminium-Platinchlorid*. Dieses wurde durch Eindampfen eines Lösungsgemisches von Aluminiumchlorid und Platinchlorid erhalten, in Form von schön ausgebildeten, bis $^1/_2$ Zoll langen, orangegelben, säulenförmigen Krystallen, deren Formel $Al_2Cl_6 + 2\,PtCl_4 + 30\,H_2O$. Das Krystallsystem ist triklinisch. (Ber. Chem. Ges. **7**. 304.)

H. de Fontenay, Ueber das *ägyptische Blau*. (C. r. **78**. 903.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

M. P. v. Wilde, Ueber das *Acetylen*. Ein schon früher beschriebenes, jetzt modificirtes Verfahren zur *Darstellung des Acetylens* besteht darin, dass man die Dämpfe von Aethylenchlorid durch ein mit Stücken von ungelöschtem Kalke oder besser Natronkalke angefülltes stark rothglühendes Porcellanrohr leitet. — *Acetylen* und *Aethylen* verbinden sich unter der Einwirkung von Platinschwarz direct mit Wasserstoff zu Aethylwasserstoff, und zwar jenes mit dem doppelten, dieses mit dem gleichen Volumen H. (Ber. Chem. Ges. **7**. 352.)

M. P. v. Wilde, Einwirkung des *elektrischen Stromes auf einige Gase und Gasgemenge*. Vf. hat einen Apparat construirt, der aus 3 concentrischen Röhren besteht, welche zwei ringförmige Räume zwischen sich lassen. Der äusserste dieser beiden Räume, sowie die innerste Röhre selbst (ein dünnwandiges Probirglas) werden mit einer gutleitenden salzs. Lösung von Antimonchlorür gefüllt und mit den Poldräthen eines Rhumkorff'schen Apparates verbunden. Der innere ringförmige Raum dient zur Aufnahme der zu elektrisirenden Gase oder Gasgemische. Man erhielt unter Anwendung eines Gemenges von trocknem Schwefligsäureanhydrid u. Sauerstoffgas nach kurzer Zeit Schwefelsäureanhydrid. Aethylen wurde zu öligen Tropfen condensirt, wahrscheinlich Polymere des Aethylens. (Da zur Zeit, als Vf. diese Versuche ausführte, die Mittheilungen von P. und A. Thenard, C.-Bl. 1873. 452 bekannt wurden, hat er von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes abgesehen.) Acetylen condensirt sich leichter als Aethylen. Wenn man sich daran erinnert, dass Berthelot, indem er dasselbe der Wirkung der Hitze unterwarf, Polymere des Acetylens, wie das Benzol und Styrolen, erhielt, so stand zu erwarten, dass dieselben Körper sich unter dem Einflusse des elektrischen Stromes bilden würden. Das Experiment hat diese Erwartung nicht bestätigt. Im Gegentheile bemerkte man, dass sich auf den Wänden, die vom Strome durchflossen werden, eine gelbe ölige Flüssigkeit condensirt, welche nach einigen Stunden erstarrt und hart und spröde wird. Dieser Körper ist braun und amorph.

Vf. versuchte vergeblich, ihn in einem anderen der bei chemischen Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel aufzulösen. Merkwürdigerweise brennt er, auf einem Platinbleche erhitzt, wie Pulver ab und hinterlässt einen Rückstand von sehr poröser Kohle. Es scheint, dass dieser Körper, unter dem Einflusse einer mehr oder weniger langen Elektrisirung entstanden, eine beträchtliche Quantität von Energie in sich angehäuft habe. Bei diesem Experimente ist das Verschwinden des Acetylens vollständig; es bleibt keinerlei gasförmiger Rückstand. (Ber. Chem. Ges. 7. 355.)

Gladstone u. **Tribe**, Ueber die *Einwirkung des Kupferzinkelementes auf Bromäthyl und Olefine*. Die Vf. warfen die Frage auf, ab Bromäthyl sich bei Behandlung mit dem Kupferzinkelemente dem Jodäthyl (C.-Bl. 1873, 243) analog verhielte, und fanden als Antwort, dass dies der Fall wäre, so oft überhaupt eine Einwirkung stattfand. Es wurden zu den Experimenten drei verschiedene Muster verwendet: eines, das durch Behandlung von Alkohol mit Bromphosphor von HOPKIN und WILLIAMS) bereitet worden war und bei 38 bis 39° (760 Mm.) siedete, ein zweites, dargestellt durch Reagiren von kräftiger Bromwasserstoffsäure auf Alkohol, Siedep. 38,5—39,5°, und ein drittes, gleichfalls bei 38,5—39,5 siedendes, durch Einwirken von Brom und Phosphor auf Alkohol entstanden. Die zwei letzteren Proben zeigten selbst nach 36 stündigem Erhitzen mit dem kupferbedeckten Zink keinerlei Veränderung. Specimen Nr. 1 gab in verschiedenen Experimenten verschiedene Resultate. Vff. waren nicht im Stande, den Grund dieser Eigenthümlichkeit ausfindig zu machen. In jenen Fällen, wo kräftige Einwirkung stattgehabt hatte, trat ein weisser, krystallinischer Körper auf, der sich bei näherer Untersuchung als Bromäthylzink — das Analogon von FRANKLAND's Jodäthylzink — erwies. Beim Erhitzen auf 240° liefert diese Verbindung Aethylen, Aethylwasserstoff, Zinkäthyl, Bromzink und Zink:

(1) $$2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}Zn\Big] = ZnBr_2 + Zn + C_2H_6 + C_2H_4$$

(2) $$2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}Zn\Big] = ZnBr_2 + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}Zn.$$

Wurde das Kupferzink mit Alkohol befeuchtet in das Bromäthyl gebracht, so entstand Zinkbromalkoholat $\begin{matrix}C_2H_5O\\Br\end{matrix}\Big\}Zn$.

Parallel mit der Untersuchung über das Verhalten von Haloidverbindungen der Radicale Aethyl, Propyl und Amyl gegen Kupferzink wurde die Wirkung dieses letzteren auf die Haloide einiger Olefine studirt. Bromäthylen erleidet durch das Element in der Kälte durchaus keine Veränderung und nur eine sehr langsam vor sich gehende beim Kochen. Es wird ein mit leuchtender Flamme brennendes, in rauchender Schwefelsäure vollständig lösliches Gas frei gesetzt; allein es bildet sich keine Spur einer flüchtigen Zinkverbindung. Die Reaction verläuft somit wohl nach der Gleichung: $C_2H_4Br_2 + Zn = ZnBr_2 + C_2H_4$. Gegenwart von Wasser begünstigt diese Reaction etwas mehr, und die von Alkohol ruft eine stürmische, beinahe explosive Wirkung hervor. In der That genügt in diesem Falle Zink für sich allein, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Das Resultat in allen diesen Fällen ist das gleiche: Freisetzung von Aethylen unter Bildung von Bromzink. Es findet daher keine Anlagerung von Wasserstoff statt, wie in den correspondirenden Fällen mit Jod- und Bromäthyl. Der Umstand, dass die Reaction in Gegenwart von Wasser und Alkohol leichter vor sich geht, dürfte auf Rechnung der Löslichkeit des gebildeten Bromzinkes in diesen Flüssigkeiten zu setzen sein; ein diesbezüglich mit Aether — wo dieser für die zwei erstgenannten substituirt wurde — angestellter Versuch ergab ein sehr günstiges Resultat, doch keinesfalls hinreichend, um die Verschiedenheit in dem Grade der Reaction durch das Löslichkeitsvermögen jener Körper für Bromzink zu erklären. Ganz ähnlich verliefen die Experimente mit Brompropylen und Bromamylen, — es bildete sich Bromzink, u. Propylen, bezüglich Amylen wurden freigesetzt. Das benutzte Brompropylen war die bei 141—143° siedende normale Verbindung und wurde dargestellt durch Verbinden des von den Vff. aus Jodallyl mittels wasserbefeuchteter Kupferzinkfolie bereiteten Propylengases mit Brom. (Chem. N. **29**. 117; Ber. Chem. Ges. **7**. 364.)

C. Zimmermann, Ueber die Constitution des *Phosphorigsäureäthylesters* und der *phosphorigen Säure*. Bisher stehen sich betreffs beider noch zwei Ansichten mit nahezu gleicher Berechtigung entgegen: Die eine leitet die phosphorige Säure und ihre Derivate von fünfwerthig gesättigtem Phosphor ab:

$$P\{O''H'(OH)' \quad (OH)' \text{ u. } P\{O''(C_2H_5)' \quad (O.C_2H_5)' \quad (O.C_2H_5)',$$

während die andere in ihnen dreiwerthig gesättigten Phosphor annimmt

$$P(OH)_3 \text{ und } P(O.C_2H_5)_3.$$

Für den Phosphorigsäureester muss sich die Frage leicht entscheiden lassen; denn enthält er fünfwerthig gesättigten Phosphor, so muss er durch Verseifung und energische Oxydation in Salze der Aethylphosphinsäure, resp. diese Säure selbst übergehen und darf durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verändert werden. Die Versuche ergaben, dass sich der

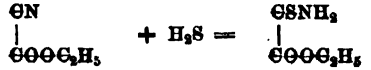
Aether durch Verseifung sehr schnell in gewöhnliche phosphorige Salze verwandelt, dass er durch Salpetersäure leicht oxydirt wird und sich nicht in Aethylphosphinsäure umwandeln lässt, ferner, dass er durch Verweilen in einer Atmosphäre von reinem und trocknem Sauerstoffgas vollkommen glatt in Phosphorsäureester übergeht. — In Bezug auf die phosphorige Säure ergaben die Versuche des Vf., dass ein dreibasisches Natriumsalz derselben von der Formel $P(ONa)_3$ existirt, welches allerdings noch weniger beständig ist als dreibasische Alkaliphosphate. (Ber. Chem. Ges. **7**. 289.)

W. Oechsner u. **A. Pabst**, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak auf Aceton*. Die von Vincent (C.-Bl. 1873. 726) vermuthete Einwirkung, welche in einer Spaltung des Acetons in Aldehyd und Methylamin bestehen soll, findet nicht statt. Es bildet sich vielmehr, bei dieser Einwirkung, wie seit lange bekannt, nur Acetonin. (C. r. **78**. 905.)

Silv. Zuckschwerdt, Ueber *Dinitroäthylsäure*. Diese wurde nach Frankland's Angaben durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Stickoxydgas, Einwirkung von Wasser auf das Product und Zersetzung des dadurch erhaltenen Zinksalzes mit Kohlensäure dargestellt. Das Zinksalz in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam und in einem anderen Falle mit Zinkstaub, Eisenfeile und Natronlauge destillirt gab Aethylanim und Ammoniak. (Ber. Chem. Ges. **7**. 291.)

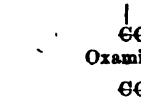
V. Hemilian, Ueber die *Constitution der isomeren Crotonsäuren*. Die feste Crotonsäure hat die Formel $CH_3 - CH = CH . CO_2H$, und die flüssige $CH_2 = CH - CH_2 . CH_2H$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 297.)

Ant. Weddige, Ueber einige *schwefelhaltige Derivate der Oxalsäure*. (Vgl. C.-Bl. 1873. 354.) *Sulphoxaminsäureäthyläther*, $CSNH_2COOC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankohlensäureäthyläther unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak). Diese Entstehung ist sehr leicht erklärlich; sie besteht aus einer einfachen Addition von Schwefelwasserstoff zum Cyankohlensäureäther und entspricht genau der Einwirkung desselben auf gewisse aromatische Nitrile, z. B. Benzonitril und Naphtoësäurenitril.

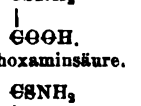


Der Körper kann daher als ein Oxamethan angesehen werden, in welchem ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, oder, wie schon erwähnt, als der Aethyläther einer bis jetzt unbekannten geschwefelten Oxaminsäure, welche Vf. *Sulphoxaminsäure* nennt.

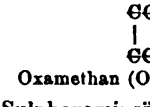
Die folgenden Formeln mögen die eben ausgesprochene Ansicht verdeutlichen:



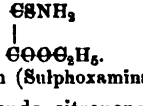
Oxaminsäure.



Sulphoxaminsäure.

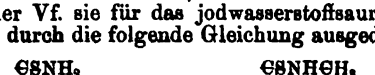


Oxamethan (Oxaminsäureäther)



Sulphoxamethan (Sulphoxaminsäureäther).

Der Sulphoxaminsäureäther bildet schöne, durchscheinende citronengelbe Prismen, welche einen schwach schwefligen Geruch besitzen. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Von kochendem Wasser wird er ebenfalls in reichlicher Menge gelöst, und beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen gelben Nadeln wieder abgeschieden. Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung zersetzt er sich unter Abspaltung von Schwefel. Er krystallisirt am besten beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Cyankohlensäureäther; man erhält auf diese Weise oft zollange durchsichtige Prismen, welche dem monoklinen Systeme anzugehören scheinen. Der Aether schmilzt bei 63°, lässt sich jedoch nicht unzersetzt destilliren. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, bräunt er sich zunächst, und zersetzt sich dann unter plötslicher Entwickelung eines unangenehm riechenden Dampfes. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verbrennt er unter Verbreitung des Geruches von schwefliger Säure. Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Bleioxydhydrat, wird unter Bildung von Schwefelblei Cyankohlensäureäther regenerirt. Wird er in ätherischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, so resultirt eine weisse krystallinische Substanz, welche unlöslich in Aether und leicht löslich in Wasser ist. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Jodsilber und wird durch Kali oder Natronlauge unter Bildung eines stark riechenden, in Wasser unlöslichen Oeles zersetzt. Nach ihrer Entstehung hält der Vf. sie für das jodwasserstoffsaure Salz des Methylsulphoxamethans, dessen Bildung durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Wird der Sulphoxaminsäureäther mit Chlorkohlensäureäther auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man zunächst eine klare dunkelgelbe Lösung, welche jedoch plötzlich unter stürmischer Entwickelung eines nach Schwefeläthyl riechenden Gases zu einem dicken Brei von schwach gelb gefärbten Krystallen gesteht. Dieselben wurden zunächst durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit, und dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Die so erhaltenen weissen Prismen sind vollkommen geruchlos, entwickeln mit Alkalien Ammoniak und liefern bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak Oxamid. Die qualitative Analyse zeigte, dass dieselben schwefelfrei waren; nach einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung sind sie reines Oxamethan.

Jod wirkt auf Sulphoxamethan in alkoholischer Lösung unter Abscheidung von Schwefel ein, und beabsichtigt Vf. in einer späteren Mittheilung auf die entstehenden Entschwefelungsproducte zurückzukommen.

Die Darstellung von Glykokoläthyläther aus dem Sulphoxamethan nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\text{CSNH}_2\\ \text{COOC}_2\text{H}_5\end{matrix} + 4\text{H} = \begin{matrix}\text{CH}_2\text{NH}_2\\ \text{COOC}_2\text{H}_5\end{matrix} + \text{H}_2\text{S}.$$

gelang nicht. Zink und Salzsäure entwickeln zwar mit einer alkoholischen Lösung desselben Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, es war jedoch aus derselben die gesuchte Verbindung nicht zu isoliren. Durch Behandlung des geschwefelten Aethers mit wässriger Kalilauge wird das Kalisalz der Sulphoxaminsäure erhalten und aus diesem lassen sich durch Wechselzersetzung die übrigen Salze darstellen.

Sulphoxamid, $\text{CSNH}_2 - \text{CONH}_2$, entsteht durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Sulphoxaminsäureäthers mit alkoholischem Ammoniak, ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich, krystallisirt in kleinen citronengelben Nadeln.

Methylsulphoxamid, $\text{CSNH}_2 - \text{CONHCH}_3$, wird erhalten durch Einwirkung von Methylamin, *Aethylsulphoxamid*, $\text{CSNH}_2 - \text{CONHC}_2\text{H}_5$, durch Einwirkung von Aethylamin, und *Phenylsulphoxamid*, $\text{CSNH}_2 - \text{CONHC}_6\text{H}_5$, durch Einwirkung von Anilin auf Sulphoxaminsäureäthyläther. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 132.)

Jungfleisch, Ueber die *Mutterlaugen von der Fabrication der Weinsäure*. Wenn bei dieser Fabrication die Weinsäure längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so enthalten die Mutterlaugen reichliche Mengen von inactiver Weinsäure und eine kleine Quantität Traubensäure. Wenn dagegen das Abdampfen der sauren Flüssigkeiten bei niederer Temperatur im Vacuum vorgenommen wird, so findet sich in den Mutterlaugen keine Spur von inactiver Säure. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 146.)

Fr. Meilly, Ueber *Aconsäure*. (Ann. chem. Pharm. **171**. 153; C.-Bl. 1873. 454.)

E. Carstanjen, *Synthese des Oxaluramids (Oxalan)*. Vorläufige Mittheilung. Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff im Oxamäthan entsteht ganz glatt Oxaluramid im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}\text{COOC}_2\text{H}_5\\ \text{CONH}_2\end{matrix} + \text{CO}\begin{matrix}\text{NH}_2\\ \text{NH}_2\end{matrix} = \begin{matrix}\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2\\ |\\ \text{CO}-\text{NH}_2\end{matrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{HO}$$

Die Verbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in sehr feinen Nadeln und ist in kaltem Wasser ganz unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder abgeschieden. Die Analyse ergab scharf stimmende Zahlen.

Die Einwirkung der Amidogruppe auf das äthylirte Carboxyl eröffnet die Aussicht auf eine Reihe ähnlicher Synthesen. Oxamethan für sich in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 220° erhitzt spaltet sich. Der Röhreninhalt besteht aus einer von Alkohol durchtränkten und durch etwas ausgeschiedene Kohle dunkel gefärbten Masse. Wahrscheinlich verläuft die Reaction etwa in nachstehender Weise:

$$\begin{matrix}\text{COOC}_2\text{H}_5\\ \text{CONH}_2\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\text{CO}\\ |\\ \text{CO}\end{matrix}\right\rangle \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{HO}$$

$$\text{oder } \left(\begin{matrix}\text{COOC}_2\text{H}_5\\ \text{CONH}_2\end{matrix}\right)_2 = \begin{matrix}\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}\\ |\\ \text{CO}-\text{NH}\end{matrix} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{HO}.$$

Der letzte Körper wäre isomer mit Alloxan, da diesem wohl die Constitution

$$\begin{matrix}\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}\\ |\quad\quad\ |\\ \text{CO}-\text{NH}-\text{NO}\end{matrix}$$

zukommt.

Ebenso wird Vf. das Verhalten des Oxamid und der Amide einbasischer Säuren (wie Acetamid) gegen Oxamäthan prüfen. Er beabsichtigt ferner, die Amide auf Allophansäure-

äther und Urethan wirken zu lassen. Die geschwefelten Amide scheinen nicht ganz ebenso zu wirken. Aequivalente Mengen von Oxamäthan und Schwefelharnstoff gerathen, im Oelbade erhitzt, schon bei 140° in lebhaftes Sieden. Es destilliren zwei Flüssigkeiten von höchst widerlichem Geruche, von welchen die schwerere zu einer gelblichweissen Krystallmasse erstarrt. Mit der weiteren Untersuchung dieser Körper ist Vf. noch beschäftigt.

Als kurze Notiz erwähnt er noch, dass Schwefelharnstoff auf Harnstoff bei 150—160° lebhaft einwirkt. Es entweicht H_2S und NH_3, und es entsteht ein leicht löslicher, schön krystallisirender Körper, vielleicht Cyanharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH-CN\end{matrix}\right. + NH_3 + H_2S.$$

F. Kessel hat durch gegenseitige Einwirkung von reinem *Aethylidenoxychlorür* $CH_3 . CHCl . O . CHCl . CH_3$ und *Zinkdiäthyl* in wasserfreiem Aether und Fractionirung des Productes den zwischen 120 und 122 siedenden *secundärnormalen Butyläther* oder *Aethyl-Methyl-Carbinoläther* $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\} CH . O . CH \Big\{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ dargestellt. Derselbe geht durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in secundäres Butyljodür über. (Ber. chem. Ges. **7**. 291.)

Silv. Zuckschwerdt, Ueber die Einwirkung von *Schwefligsäureanhydrid auf Zinkäthyl.* Vf. erhielt ein Salz der Aethylsulphinsäure von der Formel $(C_2H_5 . SO . O)_2 Zn + H_2O$, ein Resultat, welches mit den Angaben von Wischin (C.-Bl. 1866. 913) übereinstimmt. Letzterer gab ferner an, dass bei der Oxydation dieser Aethylsulphinsäure durch Salpetersäure ausser Aethylsulphonsäure, $C_2H_5 . SO_2 . OH$, noch ein krystallinisch erstarrendes Oel erhalten wurde. Vf. erhielt diesen Körper in viel grösserer Menge durch Oxydation des äthylsulphins. Zinks. Derselbe bildet im reinen Zustande grosse farblose glänzende Tafeln und Blätter, welche bei 81,5° schmelzen, sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen verflüchtigen, bei schneller Temperaturerhöhung aber unter vorausgehendem Dunkelwerden verkohlen. Der Körper enthält Schwefel und Stickstoff, hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{11}S_2O_7N$, und, wie sich aus seinen Reactionen ergiebt, die Constitution $(C_2H_5 . SO_2)_2NO$, wonach er als *Trisulphonäthyl-Stickoxyd* zu bezeichnen wäre. (Ber. chem. Ges. **7**. 292.)

F. C. Hartwig, *Verbindungen des Thalliums mit Alkoholradicalen. Thalliumdiäthylchlorür,* $Tl(C_2H_5)_2Cl$, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Thalliumtrichlorid nach $TlCl_3 = Zn(C_2H_5)_2 = Tl(C_2H_5)_2Cl + ZnCl_2$. Daraus wurden dargestellt das schwefelsaure, phosphorsaure und essigsaure Thalliumdiäthyl, ferner das Thalliumdiäthyljodür und das Thalliumdiäthylhydroxyd. (Ber Chem. Ges. **7**. 298.)

L. Carius u. **C. Fronmüller,** Versuche zur Darstellung von *Thalliumtriäthyl.* Dieselben ergaben kein positiv sicheres Resultat. (Ber. Chem. Ges. **7**. 302.)

C. Zimmermann, Neue *Silberverbindungen des Melamins.* Nach Liebig scheidet sich aus einem heissen Lösungsgemisch von Melamin und Silbernitrat beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag, $C_3N_6H_6 . AgNO_3$, aus. Erhitzt man nach dem Vf. diese Verbindung mit einem starken Ueberschuss kalt gesättigter Silbernitratlösung, so löst sie sich auf und giebt beim Erkalten schöne Nadeln von *Melamindiargentnitrat,* $C_3N_6H_6, 2AgNO_3$, welche Verbindung durch Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit in *Diargentmelamin,* $C_3N_6H_4Ag_2$ zerfällt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 289.)

A. Clermont, Ueber *Trichloracetylharnstoff.* Derselbe wurde durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf den trichloressigs. Harnstoff erhalten (C.-Bl. 1873, 275). Man bringt in eine wohl getrocknete Retorte ein Gemenge der beiden Substanzen und erwärmt; die Reaction beginnt gegen 100° und bei 120° destillirt eine Flüssigkeit über, welche bald krystallinisch erstarrt. Man löst sie in heissem Alkohol von 90°, aus welcher Lösung sich beim Erkalten glimmerartige Blättchen abscheiden. Diese sind Trichloracetylharnstoff, $C_6H_5Cl_3N_2O_4$. (C. r. **78**. 848.)

J. Bronné u. **H. Goldenberg,** Ueber ein *Silberderivat des Biuretes.* Durch Einwirkung gleicher Moleküle Biuret und Silbernitrat entsteht *Diargentbiuret,* $C_2H_3Ag_2N_3O_2$, als weisser Niederschlag, welcher sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak, etwas auch in Natronlauge löst und beim Neutralisiren der Flüssigkeiten wieder ausfällt; im feuchten Zustande zersetzt er sich im Lichte ausserordentlich schnell, vollkommen trocken dagegen weniger leicht; bei der freiwilligen Zersetzung nimmt der Silbergehalt fortwährend zu. (Ber. Chem. Ges. **7**. 287.)

R. Meldola u. **D. Tommasi,** Einwirkung von *Trichloracetylchlorid auf Harnstoff.* Hierdurch erhält man eine in weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung. (Chem. N. **29**. 118.)

O. Wallach, Methode zur Darstellung *sauerstofffreier Basen.* Durch Einwirkung von PCl_5 auf Diäthyloxamid wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_9ClN_2$ erhalten, welchen Vf. *Monochloroxaläthylin* nennt. (Für den Atomcomplex $C_6H_{10}N_2$, der aus dem obigen durch Ersetzung von Cl durch H entstehen würde, schlägt er den Namen *Oxaläthylin* vor.) Die Verbindung siedet bei 217—218°, ist ein wasserhelles, öliges Liquidum von narkotischem Geruche und stark alkalischer Reaction. Sie ist brennbar, löst Kautschuk sehr

stark und hat ein spec. Gewicht von 1,1420 bei 15°; erstarrt bei längerem Stehen in einer Kältemischung zu einer festen, krystallinischen Masse, die bei Zimmertemperatur langsam wieder schmilzt; löst sich in Alkohol, Aether und viel Wasser, ist aber in warmem Wasser unlöslicher als in kaltem. Es wurden davon eine Reihe Salze und Doppelsalze dargestellt. — Wahrscheinlich lassen sich von diesem Körper eine grosse Anzahl von Homologen darstellen; je nach der gewählten Bezeichnung würde ein entsprechender mit Methylamin dargestellter Körper von einem Oxalmethylin, ein aus Aethylsuccinamid gewonnener von einem Succinäthylin sich ableiten etc. (Ber. Chem. Ges. **7**. 326.)

Reihe der aromatischen Körper.

F. Fittica, Ueber das aus normalem Propylbromür und krystallinischem Bromtoluol dargestellte *synthetische Cymol*. Dieser Körper besteht aus einem wasserhellen Oele von schwachem, angenehmem Geruche. Siedep. 175—176°. Durch Oxydation mit Salpetersäure gab er die bei 176° schmelzende Paratoluylsäure und durch Chromsäure Terephtalsäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 328.)

J. Guareschi, Zur Geschichte des *Cymols*. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 146.)

Jul. Post, Zur Kenntniss der *Constitution der substituirten Phenole*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 331.)

J. Stenhouse, Einwirkung von *Brom* bei Gegenwart von Wasser auf *Brompyrogallol* und *Brompyrokatechin*. (Chem. N. **29**. 96.)

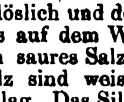
J. Guareschi, Einwirkung von *Amiden auf Phenole*. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 140; C.-Bl. 1873. 569.)

J. Stenhouse, Ueber *Jodderivate des Orcins*. Ausführliche Mittheilung. (Chem. N. **29**. 53; C.-Bl. 1873. 228.)

von Gorup-Besanez, *Brenzkatechin* in dem Beerensafte von *Ampelopsis hederacea*. Zur Vervollständigung seiner Untersuchungen (C.-Bl. 1872. 7) hat Vf. auch den Saft der Beeren der genannten Pflanze untersucht. Die Resultate stimmten in den meisten Punkten mit den bei der Untersuchung der Blätter erhaltenen überein. Es wurde eine reichliche Menge von Weinsäure und weinsauren Salzen, Traubenzucker, Gummi, pectinähnlichen Körpern, Oxalsäure und Brenzkatechin nachgewiesen, und zwar erhielt man von letzterem, obgleich die Gesammtmenge des Saftes nur 800 Grm. betrug, so viel, dass damit als letztes Glied in der Kette der Beweise die Sublimationsprobe angestellt werden konnte, die ein positives Resultat ergab. Das erhaltene Sublimat gab alle Reactionen des Brenzkatechins in der unzweideutigsten Weise. *Glykolsäure* konnte in dem Beerensafte nicht nachgewiesen werden; ebensowenig aber in den Anfangs Juli gesammelten Blättern des Jahres 1872. In diesen fehlte ausserdem zu dieser Periode auch der Traubenzucker gänzlich. Der von Hlasiwetz im Traubensafte aufgefundene *Inosit* konnte weder im Safte der Beeren, noch in jenem der Blätter aufgefunden werden, was Angesichts der geringen Menge des in Arbeit genommenen Materials jedenfalls nicht Wunder nehmen kann. (N. Rep. Pharm. **23**. 180.)

C. Heil u. A. Wittekind, Synthese der *Tetramethylbernsteinsäure*. Isobuttersäure wurde durch Oxydation von Gährungsbutylalkohol mit chroms. Kali und Schwefelsäure dargestellt, dann bromirt und in den Aethylester umgewandelt. Der Monobromisobuttersäureäthylester ist im reinen Zustande eine farblose, schwach lichtbrechende Flüssigkeit, die einen angenehmen, ätherischen, aber nicht an Früchte erinnernden Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack besitzt und überhaupt grosse Aehnlichkeit mit dem α-Brombuttersäureäthylester zeigt. Der Siedepunkt liegt jedoch bedeutend niedriger, 158—159° bei 739,9 Mm. Druck; spec. Gew. 1,328 bei 0° und 1.300 bei 19,5° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Aus diesem Ester wurde durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber ein zwischen 230 und 231° siedendes Product gewonnen, welches bei der Analyse die Zusammensetzung eines Korksäureäthylesters zeigte. Der ganzen Bildungsweise nach ist dasselbe als der Aethylester der Tetramethylbernsteinsäure zu betrachten. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von angenehmem ätherischen Geruche u. scharfem Geschmacke, welche unmerklich schwerer als Wasser ist (spec. Gew. = 1,012 bei 0° und 1,0015 bei 13,5°). Durch alkoholisches Kali wird es leicht verseift. Zu gleicher Zeit scheint jedoch, zum Theil wenigstens, eine weitergehende Zersetzung stattzufinden; denn wird nach einstündigem Kochen mit alkoholischem Kalihydrat der Alkohol durch Destillation entfernt, so lässt sich der alkalischen Flüssigkeit, wenn ganz reiner Ester dem Verseifungsprocesse unterworfen wird, durch Aether eine nicht unbeträchtliche Quantität eines nicht sauren und durch Kali nicht weiter verändert werdenden Oeles, das unmerklich schwerer als Wasser und mit demselben nicht mischbar ist, entziehen, über dessen Natur die Vff. wegen zu geringen Materials noch keine Andeutungen zu geben vermögen. Die durch wiederholtes Schütteln mit Aether vollkommen von diesem öligen Körper befreite Lösung wird nun aufs Neue mit Aether geschüttelt. Derselbe entzieht jetzt der Lösung die Säure, welche nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt und zunächst durch Absaugen und Pressen zwischen Filtrirpapier von einer geringen Menge einer schwarzen Substanz ge-

trennt, schliesslich durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein erhalten werden kann. Die Tetramethylbernsteinsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, häufig kuglig zusammengeballten Aggregaten, welche aus quadratischen Tafeln mit aufgesetzten Pyramiden zu bestehen scheinen. Sie schmilzt constant bei 95° und erstarrt nur wenige Grade unterhalb dieser Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie nicht flüchtig, in höchst geringem Maasse bei 100°, bei höherer Temperatur dagegen sublimirt sie ohne Zersetzung in leichten, breiten, federförmigen Blättchen, welche noch denselben Sehmelzpunkt, wie die nicht sublimirte Säure besitzen. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser äusserst leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 2,2 Thle. Säure auf. Das Ammonium-, Kalium-, Natriumsalz sind ungemein leicht löslich und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten. Beim Verdunsten des Ammoniumsalzes auf dem Wasserbade bleibt eine in Wasser schwer lösliche Substanz zurück, welche ein saures Salz oder die freie Säure selbst zu sein scheint. Das Barium-, Calcium-, Bleisalz sind weisse voluminöse Niederschläge, das Kupfersalz ist ein bläulichgrüner Niederschlag. Das Silbersalz, durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein rein weisser, pulveriger Niederschlag, der sich am Lichte sehr rasch bräunt. Es ist sehr schwer löslich in Wasser; 10000 Thle. H_2O von 10° lösen etwa 4 Thle. des Salzes auf. Die Vff. heben die unterscheidenden Kennzeichen dieser Säure von der Oxydationskorksäure hervor. Die Constitution der Tetramethylbernsteinsäure betrachten die Vff. als



der Formel $HOOC-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-HOOH$ entsprechend. Die Constitution der Oxydationskorksäure ist dadurch allerdings noch nicht erklärt. Da nun auch die aus der α-Brombuttersäure erhaltene Säure, welcher die Vff. den Namen Diäthylbernsteinsäure beilegen zu dürfen glauben, gleichfalls nicht identisch mit der Korksäure ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch eine Propylmethyl- und eine Butylbernsteinsäure nur isomer mit derselben sind, und dass die Korksäure überhaupt in die Reihe der normalen Kohlenstoffverbindungen, d. h. solcher, welche die Kohlenstoffatome in einer fortlaufenden Kette verbunden enthalten, gehört. Der Schmelzpunkt derselben und der hohe Siedepunkt ihres Aethylesters scheint wenigstens für diese Annahme zu sprechen. (Ber. Chem. Ges. 7. 319.)

J. Stenhouse, Einwirkung von *Brom auf Pyrokatechusäure*, *Gallussäure und Gerbsäure*. (Chem. N. 29. 95.)

L. Remmers, Ueber einige neue *Derivate bromirter Aniline:* Nitrobromacetanilid, $C_6H_3BrNO_2.NHC_2H_3O$, Nitrobromanilin, $C_6H_3Br_2NO_2.NH_2$, Bromphenylendiamin, $C_6H_3Br(NH_2)_2$, Aethenylbromphenylendiamin, $(C_6H_3Br)'''(C_2H_2)'''H'''N_2$, Dibromacetanilid, $C_6H_3Br_2NH.C_2H_3O$, Nitrodibromacetanilid, $C_6H_3Br_2NO_2.NH.C_2H_3O$, Nitrodibromanilin, $C_6H_3Br_2NO_2.NH_2$, Tribromacetanilid, $C_6H_2Br_3NH.C_2H_3O$, Tribromdiacetanilid, $C_6H_2Br_3N.(C_2H_3O)_2$, Nitrotribrommonoacetanilid, $C_6HBr_3NO_2.NH.C_2H_3O$, Nitrotribromdiacetanilid, $C_6HBr_3NO_2.N.(C_2H_3O)_2$ und Nitrotribromanilin, $C_6HBr_3NO_2.NH_2$. (Ber. Chem. Ges. 7. 346.)

A. de Aguiar, Ueber einige *Abkömmlinge des α- u. β-Diamidonaphtalins*. Derartige Derivate wurden erhalten durch Einwirkung von Oxalsäure, von Oxalsäureäthyläther und von salpetriger Säure. (Ber. Chem. Ges. 7. 306.)

C. Forster, Ueber *Mercuridphenylammonchlorür*, $NC_6H_5.Hg.HCl$. Dasselbe entsteht neben der bekannten Verbindung $N_2(C_6H_5)_2HgH_4Cl_2$, wenn man siedende Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid mit einander mischt. Das Mercuriddiphenylammonchlorür bleibt gelöst, während die neue Verbindung, ein „phenylirtes weisses Präcipitat", sich als gelblicher Niederschlag absetzt und durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol rein gewonnen werden kann. Es ist amorph und unlöslich. Mit *Diphenylthioharnstoff* giebt es *Triphenylguanidin*, $CN_3(C_6H_5)_3H_2$, mit *Monophenylthioharnstoff Diphenylguanidin*, $CN_3(C_6H_5)_2H_3$. Allyl-Aethylthioharnstoff (aus Allylsenföl und Aethylamin erhalten) gab mit dem Mercuridphenylammonchlorür eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{17}N_3HgCl_2$, welche als eine Verbindung von Allyl-Aethyl-Phenylguanidin und Quecksilberchlorid zu betrachten ist. (Ber. Chem. Ges. 7. 294.)

Bondonneau, Ueber das *Dextrin*. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] 21. 50. 149.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Schützenberger, Ueber die *Absorption von Sauerstoff durch Hefe*. Bereits bei einer früheren Untersuchung, die Vf. gemeinschaftlich mit Quinquaud ausgeführt hat, wurde beobachtet, dass Bierhefe Sauerstoff absorbirt. In Fortsetzung dieser Untersuchungen vertheilte er Hefe in lufthaltigem Wasser bei einer Temperatur von 35—40° und liess dieselbe 24 Stunden lang darin verweilen. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit, welche frei von jedem fauligen Geruche war, filtrirt und concentrirt; sie hinterliess einen braunen Rückstand, welcher durch Geruch und Aussehen an Fleischextract erinnerte und sehr reich an

stickstoffhaltigen Substanzen war. Mit Bestimmtheit konnten darin Tyrosin, Leucin und krystallisirbare Substanzen nachgewiesen werden, welche dem Kreatin, dem Sarkin und dem Xanthin nahe stehen. Bemerkt wird ferner, dass die Extractmenge, welche die Hefe nach der beschriebenen Behandlung giebt, beträchtlich grösser ist, als die aus frischer Hefe. Uebrigens tritt die Umwandlung unlöslicher Albuminate in lösliche auch durch blosse Maceration der Hefe in Wasser, ohne Agitation mit Sauerstoff, ein, und es bleibt noch zu entscheiden, welche Rolle der Sauerstoff hierbei spielt. (Bull. soc. chim. Par. **21**. 2.)

Später theilt Vf. seine Resultate ausführlicher mit. 100 Grm. frischer Hefe, welche 30 Grm. Trockensubstanz enthielten, traten an siedendes Wasser 8 Grm. lösliche Substanzen ab, während nach der Digestion ungefähr 18 Grm. gelöst werden. Aus der Lösung konnten folgende Körper isolirt werden: Arabin, Tyrosin, Leucin, gemengt mit einer schwefelhaltigen Substanz, welche auch durch wiederholte Krystallisationen nicht davon zu trennen war; Xanthin, Guanin, Sarkin und Carmin. Nach Abscheidung aller dieser Stoffe blieb ein unkrystallisirbarer Syrup zurück, welcher nicht weiter untersucht wurde. Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass die Extractivstoffe der Hefe zum Theil von den in ihr enthaltenen unlöslichen stickstoffhaltigen Verbindungen herrühren. Diese Veränderung ist das Resultat einer physiologischen Thätigkeit der Hefe, welche auch, wenngleich mit geringerer Intensität bei Gegenwart von Zucker oder Sauerstoff von Statten geht. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 194. 204.)

Gautier bemerkt in Bezug auf diese Mittheilung, dass er ähnliche Beobachtungen bereits im J. 1866 gemacht habe. Diesen zufolge erleidet *Eiweiss* bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung und unter den Producten finden sich Leucin, Hypoxanthin und ein Körper, welcher die allgemeinen Eigenschaften der Cellulose besitzt. (Bull. soc. chim. Par. **21**. 194.)

Béchamp, Ueber den *rothen Farbstoff des Blutes*. (C. **78**. 850.)

A. Hilger, Ueber *abnorme Harnbestandtheile* nach Genuss der *Spargelsprösslinge*. Der charakteristische Geruch, welcher bei Genuss von Spargelsprösslingen constant im Harne auftritt, allgemein bekannt und beobachtet, gab einerseits Veranlassung zu diesen Versuchen, andererseits schien die Frage interessant zu entscheiden, ob Asparagin, jene für den pflanzlichen Organismus so wichtige Amidverbindung, durch den Körper unverändert hindurch geht, oder Spaltungen erleidet, die so rasch experimentell auf mannigfache Weise erhalten werden können. Zur Beschaffung des Materiales unterzog sich Vf. einem mehrtägigen Genuss von Spargeln. Drei Tage hindurch wurden nur Spargelsprösslinge genossen, mit Fett oder Essig und Oel zubereitet, nebst wenig Brod. Als Getränk diente ausschliesslich Bier. Die Gesammtmenge des ausgeschiedenen Harnes innerhalb dieser Zeit betrug 5100 C.-C. Zur Auffindung allenfalls vorhandenener flüchtiger Stoffe, die den Geruch bedingen könnten, wurden 3000 C.-C. der Destillation unterworfen bei einer Temperatur, welche 100° C. nicht überstieg. Die Destillation selbst wurde nur kurze Zeit unterhalten, um möglichst eine Ammoniakbildung durch Zersetzung der Harnfarbstoffe und des Harnstoffes zu vermeiden. Das Destillat reagirte stark alkalisch und zeigte den charakteristischen Geruch des Spargelurins im höchsten Grade. Trotzdem gelang es nicht, durch wiederholte Fractionirung einen bestimmten Körper zu isoliren, und wurde daher nur die vorhandene Ammoniakmenge in Form von Ammoniumplatinchlorid bestimmt, welche Bestimmung einen Ammoniakgehalt von 6,24 Grm. in 3000 C.-C Harn ergab. Die verhältnissmässig grosse Ammoniakmenge regte zu einer weiteren Controlbestimmung an, die mit weiteren 500 C.-C. Harn nach der Methode von Neubauer ausgeführt wurde mit Hülfe von Natronkalk in der Kälte unter einer Glasglocke bei Gegenwart von titrirter Schwefelsäure. Auch hier war der Ammongehalt ein bedeutender: 500 C.-C. gaben 1,02 Grm. Ammon. Neubauer fand bei seinen Versuchen, dass die durchschnittliche Ammoniakmenge bei einem Erwachsenen innerhalb 24 Stunden 0,724 Grm. beträgt; eben so ist bekannt, dass Harnstoff und die Harnfarbstoffe besonders bei Gegenwart von saurem phosphors. Natron in der Kochhitze sich allmälig zersetzen und Ammoniak liefern. Trotzdem ist jedoch in vorliegendem Falle die Annahme gerechtfertigt, dass der Ammoniakgehalt des Spargelurins bedeutend vermehrt ist, und zwar veranlasst durch die Zersetzung des Asparagins im Organismus selbst. Das weitere Augenmerk war auf die Entscheidung der Fragen gerichtet: Ist Asparagin im Harn unverändert noch vorhanden? Enthält der Harn die Spaltungsproducte des Asparagins neben Ammoniak, Bernsteinsäure? Zur Entscheidung dieser Fragen wurden theils Destillationsrückstände, theils die noch restirenden Mengen von Urin verwendet. Vf. sieht vorläufig davon ab, ausführlich die Methoden, welche hier in Anwendung kommen, zu schildern und begnügt sich mit Mittheilung der gewonnenen Resultate. Asparagin fehlte im frisch entleerten Harne vollständig, eine Bestätigung dessen, was Lehmann früher schon aussprach, dass nämlich Asparagin nicht unverändert durch den Körper hindurchgeht. Bernsteinsäure war in verhältnissmässig reichlicher Menge vorhanden, ausserdem die Menge der Hippursäure bedeutend vermehrt und noch Benzoësäure nachzuweisen. Uebersieht man das Gesammtresultat der Versuchsreihe, so hat entschieden der Organismus die Spaltung des Asparagins in Ammoniak und Bernsteinsäure vollführt, welche

beiden Bestandtheile im Harne auftreten. Wie aber das vermehrte Auftreten der Hippursäure und auch Benzoësäure zu deuten ist, ob diese beiden Säuren als Producte der hier vorwiegenden Pflanzennahrung zu betrachten sind, ob die Benzoësäure als Spaltungsproduct der Hippursäure auftritt, darüber ist vorläufig keine Entscheidung möglich. Jedenfalls regen diese Resultate zu weiteren exacteren Versuchen an, einerseits mit Asparagin in reinem Zustande, und Spargelsprösslingen andererseits, die auch beabsichtigt sind, und worüber seiner Zeit Mittheilung erfolgen wird. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 208.)

H. Hager, Ueber *Pepsinpräparate*. (Pharm. C.-H. **15**. 73. 81.)

Béranger-Féraud, Ueber die *Einsammelung des Gummi Senegal* in Senegambien. (Arch. Pharm. [3] **4**. 247.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Marchand, Ueber einen eigenthümlichen mineralogischen Zustand der *Kieselsäure*. (Ann. chim. phys. [5] **1**. 392.)

E. Jannettaz, Ueber die Anwendung des *zweifach-schwefelsauren Kalis zur Unterscheidung natürlicher Mineralien*. Vgl. des Vf's. frühere Mittheilung über die Einwirkung dieses Salzes auf Bleiglanz (C.-Bl. 1873. 725). (C. r. **78**. 852.)

v. Gerichten, Ueber den *oberfränkischen Eklogit*. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 183.)

v. Gerichten, Ein *Titaneisen* von abnormer Zusammensetzung. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 206.)

C. Schmidt, Die *Mineralbutter* der Uferfelsen des Irtisch und Jenissei. Unter der Bezeichnung Steinbutter erhielt L. Schwarz, Chef der astronomischen Expedition zur Aufnahme Ostsibiriens, in Osnatschennoje am Jenissei-Ufer linsen- bis erbsengrosse traubig gruppirte Stücke eines weissen Salzes, das nach Angabe der Eingeborenen aus den dortigen Schieferfelsen quellen und als wundstillendes Mittel benutzt werden soll. Einige anhaftende dunkelgraue Thonschiefersplitter bestätigen diesen Ursprung. In heissem Wasser grösstentheils löslich, hinterlässt das Salz ein Gemenge von basischem Thonerde- u. Eisenoxyd-Sulphat, während die stark Lakmus röthende Lösung neben den Neutralsalzen letzterer Sesquioxyde beträchtliche Mengen Bittersalz und schwefelsaures Ammoniak, etwas Gyps und Glaubersalz, Spuren von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium enthält. Ein dem obigen ähnliches weisses Salz, als Auswitterungsproduct die fast senkrechten dunkelgrauen Thonschiefer-Felswände beider Irtisch-Ufer oberhalb Krylotschka (Kala) inkrustirend, beobachtete Dubmberg, Medicinalinspector in Barnaul, auf seinen Amtsfahrten und überbrachte dem Vf. im Januar d. J. eine Probe desselben. Es wird von den benachbarten Dorfbewohnern gleichfalls als wundstillendes und adstringirendes Mittel benutzt und als *Bergbutter* bezeichnet. Auch hier bezeugen anhaftende Thonschiefersplitter mit eingesprengten mikroskopisch und chemisch nachweisbaren Pyritkrystallen Ursprung und Bildungsweise auf's Unzweideutigste. Der Jenisseier *Steinbutter* hinsichtlich des beträchtlichen Gehaltes an Bittersalz, an basischem Thonerde- und Eisenoxyd-Sulphat, dem Verhalten beim Kochen der Wasserlösung und fast völliger Abwesenheit von Chloriden gleichend, unterscheidet sie sich von ihr wesentlich durch viel bedeutenderen Gyps-Gehalt, anstatt des dem Irtischer gänzlich mangelnden schwefelsauren Ammoniaks. Im lufttrocknen Zustande enthalten je 100 Thle. beider Salze

	Steinbutter v. Jenissei-Felsufer 1854	Bergbutter v. Irtisch-Schieferge-hänge 1871
Wasser (incl. Verl. etc.)	38,063	39,941
Schwefelsäure	35,663	36,384
Chlor	0,020	—
Kali	0,072	0,096
Natron	0,786	0,500
Ammoniak	4,548	—
Kalk	0,870	6,875
Magnesia	6,758	5,460
Eisenoxyd	3,295	1,162
Thonerde	9,925	9,582

Oder zu Salzen gruppirt

	Stein-butter	Berg-butter	Sauerstoffgehalt Jen.	Irt.
Kaliumsulphat	0,133	0,177	·	—
Natriumsulphat	1,760	1,144		—
Ammoniumsulphat	17,657	—		—
Calciumsulphat	2,113	16,696		—
Magnesiumsulphat	20,274	16,380		—
Chlornatrium	0,033	—		—
Die basischen Sesquioxydsulphate enthalten:				
Schwefelsäure-Rest	9,151	14,918	5,491	8,951
Eisenoxyd	3,295	1,162	0,988	0,349
Thonerde	9,925	9,582	4,625	4,465

Auf 1 Atom Sesquioxyd enthält die ammoniakreiche Steinbutter vom Jenissei nahezu 1 Atom SO_3, die ammoniakfreie Felsbutter vom Irtisch 2 Atome Schwefelsäure; jene entspricht den Aluniten von Tolfa, Beregszasz, Muszag u. a., diese dem oxydirten Eisenvitriol.

Beide entstehen durch Oxydation der im Thonschiefer fein eingesprengten Pyritkrystalle und zersetzende Einwirkung der nascirenden Schwefelsäure auf die sie umschliessenden Kali-Natron-Kalk-Thonerde-Silicate der Feldspathgruppe einerseits, die Magnesia-

Eisenoxydul-Silicate der Augit-Gruppe andererseits. Der bedeutende Gyps-Gehalt beweist, dass in jener Kalk-Feldspathe (Oligoklas, Labrador) überwiegen, während letztere die Magnesia zur Bittersalz-Bildung hergeben. Nimmt man in Ermangelung directer Bestimmungen für beide Gruppen die mittleren Coëfficienten der finnländischen Oligoklase Labradore und Amphibolite nach J. Lemberg's Untersuchungen („Die Gebirgsarten der Insel Hochland" Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands. [1] **4.** 179. 204. 214. 373 u. a. 1868) an

	CaO	MgO	Al_2O_3
Oligoklas	6	—	22
Labrador	9	—	26
Amphibol	4	23	4

so findet man, dass zur Bildung von 100 Thln. Jenissei-Steinbutter gespalten wurden:

	CaO	MgO	Al_2O_3
29,38 Amphibol	1,175	6,758	1,175
33,65 Labrador	3,028	—	8,750
Summe	4,203	6,758	9,925
oder 39,77 Oligoklas	2,386	—	8,750
Summe	3,561	6,758	9,925

Zur Bildung von 100 Thln. Bergbutter vom Irtisch wären unter gleicher Voraussetzung annähernder Uebereinstimmung der Constitution der finnischen und nordsibirischen Amphibolite, Labradore und Oligoklase erforderlich

	CaO	MgO	Al_2O_3
23,74 Amphibol	0,950	5,460	0,950
33,20 Labrador	2,988	—	8,632
Summe	3,938	5,460	9,582
oder 39,24 Oligoklas	2,354	—	8,632
Summe	3,304	5,460	9,582

Gruppirt man das Wasser der Stein- und Felsbutter als Gyps, Bittersalz und Glaubersalz mit 2, 7 und 10 Atomen Krystallwasser, so erhält man in 100 Thln. lufttrockner Salz-Efflorescens vom

		Jenissei	Irtisch	
Krystallisirt.	Gyps $CaSO_4,2\,aq$	2,672	21,116	
„	Bittersalz, $MgSO_4,H_2O,6\,aq$	41,562	33,579	
„	Glaubersalz, $Na_2SO_4,10\,aq$	3,991	2,594	
Rest basischer Sesquioxyd-sulphate	Eisenoxyd, Fe_2O_3	3,295	1,162	Atomverhältn. auf
	Thonerde, Al_2O_3	9,925	9,582	1 At. M_2O_3
	Schwefelsäure-Rest, SO_3	9,151	14,918	Jeniss. 6,64 aq
	Wasserrest, H_2O und aq	13,985	16,872	Irtisch 9,35 aq.

(Bull. de Pétersb. **19.** 63.)

A. Carnot, Ueber die Entdeckung eines *Wismuth-Lagers* in Frankreich. (Ann. chim. phys. [5] **1.** 403; C.-Bl. 1874. 40. 122.)

W. Knop, *Analysen vom Nilabsatze.* (Landwirthschaftl. Vers.-St. **17.** 65.)

F. Sandberger, Ueber *Steinkohle;* Vortrag, geh. in der Museumsges. z. Frankfurt. (Pol. Notizbl. **29.** 97.)

Stan. Meunier, Ueber die chemische Natur des in den Meteoriten vorkommenden *Schwefeleisens (Troilit).* Vf. hat schon früher behauptet, dass der Troilit nicht, wie Andere angeben, einfach Schwefeleisen, sondern nur eine Varietät des Magnetkieses (Pyrrhotin) ist. Er sucht diese Angabe gegenüber der abweichenden Ansicht von Rammelsberg (C.-Bl. 1870. 198) aufrecht zu erhalten. (C. r. **78.** 763.)

7. Analytische Chemie.

Eschka, *Schwefelbestimmung in Mineralkohlen und Coaks.* Die Methode beruht im Wesentlichen auf der Oxydation des Schwefels durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei Gegenwart von Magnesia und kohlensaurem Natron, und auf der Ueberführung der hierbei theilweise gebildeten schwefeligsauren in schwefelsaure Salze durch salpeters. Ammoniak. Die weitere Bestimmung des Schwefels geschieht auf bekannte Art durch Auslaugen und Fällen der Schwefelsäure mittels Chlorbarium.

Verfahren. — 1 Grm. der möglichst fein geriebenen Probesubstanz wird mit 1 Grm. gebrannter Magnesia und 0,5 Grm. entwässertem kohlensauren Natron innig gemischt und

in einem unbedeckten, schief liegenden Platintiegel über der Lampe in der Art erhitzt; dass blos die untere Hälfte desselben in's Glühen kommt. Um die Verbrennung, welche je nach der Natur der zu untersuchenden Substanz $^3/_4$ bis 1 Stunde dauert, zu befördern, wird das Gemenge mittels eines Platindrahtes öfters umgerührt. Nachdem die Kohle verbrannt ist — was man aus dem Uebergange der grauen in eine gelbliche oder bräunliche Farbe des Gemenges leicht erkennt — wird das vollständig erkaltete Gemenge mit 0,5—1 Grm. salpetersaurem Ammoniak im Tiegel mit Hilfe eines Glasstabes innig verrieben und einer neuerlichen Glühhitze bei aufgelegtem Deckel durch 5—10 Minuten ausgesezt. Das Gemenge, welches nach dem Glühen Pulverform beibehalten hat, wird hierauf in ein Becherglas von beiläufig 200 C.-C. Fassungsraum gebracht und mit Wasser übergossen. Der geringe, an dem Tiegel haftende Rückstand wird mit Wasser unter Erwärmen aufgenommen und die hierbei erhaltenen Waschwässer mit der Hauptmasse vereinigt. Die gesammte Flüssigkeit — deren Volumen auf ca. 150 C.-C. gebracht wurde — wird erwärmt, filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert. Das Filtrat wird sodann in der Siedehitze mit Chlorbarium versetzt und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen. Für Coaksanstalten, bei denen eine grössere Anzahl von Schwefelbestimmungen gleichzeitig vorzunehmen ist, empfiehlt sich, um die Berechnung zu ersparen, folgende Modification des Verfahrens: Man verwendet anstatt 1 Grm. nur 0,687 Grm. Probesubstanz, die gleiche Menge gebrannte Magnesia und die Hälfte kohlensaures Natron. Es entspricht dann 1 Milligrm. schwefelsaurer Baryt einem Schwefelgehalte von 0,02 p. c.

Bemerkungen. — Bei der Untersuchung von Coaks ist darauf zu sehen, dass das Probemehl möglichst fein gerieben ist, da gröberes Coakspulver der vollständigen Verbrennung mehr widersteht und die Operation verzögert. Sollten nach dem Uebergiessen des geglühten Gemenges mit Wasser schwarze Partikelchen sichtbar, also die Verbrennung nicht vollständig gewesen sein — was übrigens nur selten und zwar dann geschieht, wenn das Probemehl nicht fein genug war — so muss der nach dem Abfiltriren erhaltene Rückstand nochmals, wie die ursprüngliche Substanz, aber nur kürzere Zeit behandelt werden. Das Mischen der Probesubstanz mit Magnesia und kohlensaurem Natron kann im Tiegel selbst mit Hülfe eines Glasstabes vorgenommen werden. Es ist selbstverständlich, dass zur Probe nur gebrannte Magnesia und entwässertes kohlensaures Natron verwendet werden darf, indem sonst beim Glühen der Probe durch Entweichen von Kohlensäure, resp. von Wasser Verluste entstehen würden. Die gebrannte Magnesia, wie sie im Handel vorkommt, enthält häufig wechselnde Mengen von schwefelsauren Salzen. Ist der Gehalt an letzteren erheblich, so müssen dieselben durch Auskochen mit kohlensaurem Natron entfernt werden. Ist hingegen der Gehalt der Magnesia an Schwefelsäure — welche letztere übrigens auch im kohlensauren Natron selten ganz fehlt — sehr gering, so genügt es, den Gehalt von Schwefel in der für eine Probe zu verwendenden Gewichtsmenge beider Präparate zu ermitteln und hiernach das Endresultat zu corrigiren. Anstatt eines Platintiegels kann man sich bei der Probe auch eines Porcellantiegels bedienen. Nur muss bemerkt werden, dass in diesem Falle die Verbrennung — namentlich von Coaks — merklich verzögert wird. Das salpetersaure Ammoniak soll mit der vollständig erkalteten Probe innig verrieben werden, da beim Hinzufügen desselben zur heissen Probe oder bei der Anwendung von gröberen Stückchen ein partielles Schmelzen stattfindet, wodurch das Herausnehmen aus dem Tiegel erschwert wird.

Vorzüge der Methode. Die Schwefelbestimmung nach der eben angegebenen Methode erfordert keine complicirten Apparate und bedarf keiner besonderen Ueberwachung, da ein zeitweises Umrühren von 5 zu 5 Minuten genügt, um die Verbrennung in ca. 1 Stunde zu vollenden. Wenn die oben angedeuteten Vorsichtsmassregeln beobachtet werden, so erhält man nach dem Glühen des Gemenges ein ziemlich lockeres Pulver, welches sich leicht aus dem Tiegel entfernen lässt und eine schnelle Lösung ermöglicht. Das Filtriren und Auswaschen geht rasch von Statten, und da verhältnissmässig wenig kohlensaures Natron verwendet wird, so erfordert das Ansäuern, bei welchem kaum eine Entwickelung von Kohlensäure wahrgenommen wird, nur einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Es wird hiernach ein Uebermass an Säure und an Salzen vermieden, welche beide auf die Fällung des schwefelsauren Baryts nicht ohne Einfluss sind. Dieser Umstand gestattet auch die Anwendung geringer Flüssigkeitsmengen, wodurch die Arbeit wesentlich beschleunigt wird. (Oesterr. Ztschr. **22**. 111.)

A. Hilger, Ueber die quantitative *Bestimmung von Jod im Harne.* (Ann. Chem. Pharm. **171**. 212.)

A. Houzeau, *Volumetrische Bestimmung des Arsens und Antimons.* (Ann. chim. phys. [5] **1**. 374; C-Bl. 1873. 183.)

Ed. Siegwart, *Bestimmung von Aetznatron* neben kohlens. Natron im käuflichen Sodasalz. 5 Grm. des zu untersuchenden Sodasalzes werden abgewogen und wie gewöhnlich in etwa 100 C.-C. destillirten warmen Wassers aufgelöst. Statt aber nun, wie solches bei gewöhnlichen Sodabestimmungen geschieht, Lackmustinctur zuzusetzen, hängt man hierbei der Wandung des Glases entlang ein Streifchen gut präparirtes Curcumapapier. Dieses hat

die Eigenschaft, sich in einer Lösung von kaustischer Soda mennigeroth, und in einer Lösung von kohlens. Natron carmoisinroth zu färben. Sind in einer Flüssigkeit Aetznatron neben kohlens. Natron vorhanden, so färbt sich das Papier charakteristisch mennigeroth. Setzt man nun zu einer solchen Lösung tropfenweise verdünnte Schwefelsäure, so wird darin davon zuerst das Aetznatron gebunden und erst, nachdem sich selbes verwandelt hat, kommt das kohlens. Natron an die Reihe. Diesen Moment kann man nun an dem Curcumastreifen genau beobachten, indem sich derselbe, sobald die letzte Spur kaustischen Natrons gebunden ist, sofort carmoisinroth färbt. Man kann nun leicht die zur Bindung nöthig gewesenen Cubikcentimeter Schwefelsäure an der Bürette ablesen und hieraus den Gehalt an kaustischer Soda berechnen. Will man in obiger Lösung, nachdem das Aetznatron darin bestimmt ist, auch noch das kohlens. Natron bestimmen, so braucht man nur Lackmustinctur zuzusetzen und wie gewöhnlich weiter zu titriren. (Pol. Notizbl. **29**. 110.)

J. Pary, *Bestimmung von Mangan im Spiegeleisen.* (Chem. N. **29**. 86.)

W. Knop, Methode der *chemischen Analysen der Ackererden.* (Landwirsthsch.-Vers.-St. **17**. 70.)

Duclaux, Ueber ein neues Verfahren zur *Bestimmung des Alkoholes in den Weinen.* Wenn man ein bestimmtes Volum Wasser mit steigenden Quantitäten Alkohol vermischt, so vermindert sich gleichzeitig die Dichte und die Oberflächenspannung des Gemenges, und in Folge dessen vermehrt sich auch die Zahl der Tropfen, die man erhält, wenn man die gemischte Flüssigkeit aus einer Oeffnung von bestimmter Grösse ausfliessen lässt. Für jedes bestimmte Alkohol-Wassergemenge ist die Zahl der Tropfen constant, und hieraus lässt sich auf den Alkoholgehalt der Flüssigkeit schliessen. Vf. wendet behufs einer derartigen Bestimmung eine Tropfenzählerpipette von 5 C.-C. Inhalt an. Man füllt sie mit dem zu untersuchenden Alkohol, lässt tropfend ausfliessen, zählt die Tropfen und berechnet dann mittels einer Tabelle, welche Vf. für verschiedene Temperaturen entworfen hat, darnach den Alkoholgehalt des betreffenden Gemenges. Da bei den Weinen, wie Vf. annimmt, die Oberflächenspannung nur von ihrem Alkoholgehalt abhängt, so kann das Instrument auch zur Weinprüfung angewendet werden. Endlich bemerkt Vf., dass sich durch Hinzufügung sehr geringer Mengen einer alkoholischen oder ätherischen Flüssigkeit von hohem Molekulargewicht, z. B. Essigäther, Butylalkohol, Amylalkohol etc., die Oberflächenspannung eines Alkoholwassergemenges sehr beträchtlich vermindert, und dass man dadurch mittels der Tropfenzählerpipette die Gegenwart einer derartigen Substanz nachweisen kann. Vf. hat messbare Wirkungen schon durch Zusatz von $^1/_{4000}$ Essigäther beobachtet. (C. r. **78**. 951.)

C. Estcourt, Ueber die *Bestimmung der Gerbesäure.* (Chem. N. **29**. 109.)

Technische Notizen.

Mittheilungen über das mechanische Puddeln nach Danks, von J. J. Bodmer. Beschreibung des Puddelns in zwei Danksöfen in den Tees Side Iron Works zu Middlesborough: Man hat bisher nur kaltes Eisen eingesetzt, es soll aber jetzt flüssiges Roheisen aus J. Swain's Cupoloofen angewandt werden. Letzterer unterscheidet sich von den gewöhnlichen Cupoloöfen durch die Lage seiner Düsen unmittelbar am Boden, welcher nach Innen etwas geneigt ist zu der Seite, an welcher sich ein Vorherd (Reservoir) zur Aufnahme des geschmolzenen Eisens befindet. Letzterer communicirt durch Oeffnungen (Augen) mit dem Ofen. Diesen Oeffnungen gegenüber in der Höhe der Vorherdsohle befindet sich der Eisenabstich und in der Seitenwand gegenüber der Esse der Schlackenabstich. Ein mittels Schiebers zu schliessender Fuchs führt Gase und Rauch in die Esse. Man füllt den Ofen mit Gusseisen und Brennmaterial in gewöhnlicher Weise, schliesst den Fuchsschieber und öffnet die Augen; das Feuer wird am Boden der Sohle angemacht und die Verbrennungsproducte entweichen durch den Vorherd und das Abstichloch. Ist die Sohle des Vorherdes hinreichend erhitzt, und bevor das Eisen zu schmelzen beginnt, stopft man die Abstichöffnung zu und öffnet den Fuchsschieber. Das schmelzende Eisen fliesst nun fortwährend ins Reservoir. Der Uebelstand der gewöhnlichen Oefen, dass der Wind und die Flamme den ganzen Cupoloofen von unten bis oben durchziehen und eine Menge Coakes leer gehen muss, bevor das Eisen zum Schmelzen kommt, ist beseitigt, und es wird Brennmaterial gespart; das geschmolzene Eisen bleibt heisser und wird besser gereinigt. Nach einer ausführlichen Mittheilung über die Vorbereitung des Danksofens, namentlich das Einbringen der Futterungen aus Blue Billy (Schwefelkiesrückstände), Best tap (Abstichschlacke) und Poltery mine, wird der Puddelbetrieb mit kalten Chargen geschildert und die wirkliche Leistung eines Danksofens gegenüber dem Handpuddeln von Jno. Lester ausführlich berechnet. Danach gewährt der Danksofen gegen den Handpuddelofen einen Vortheil von 1,5 österr. Gulden pro Zollctr. fertiger Barren. Es sind Zeichnungen beigefügt von einer Bloom-Quetschmaschine, von Swain's Cupoloofen und dem Dispositionsplane von einer Dankspuddelhütte. (Fortschritte des Danks-Verfahrens in England; nach B.- u. Hüttenm. Z. **33**. 138.)

Ueber californischen Borax. Der bisher von den englischen Fabrikanten monopolisirte Borax hat plötzlich in dem californischen Product einen gefährlichen Concurrenten erhalten. Dieser letztere soll in Nevada in so ungeheuren Mengen und in so reinem, nur des Umkrystallisirens bedürfenden Zustande gefunden werden, dass nicht abzusehen ist, welchen geringen Werth der Artikel Borax künftig noch einnehmen wird. Zu berücksichtigen ist dabei freilich, dass die Waare von Nevada bis zu den Verschiffungshäfen eine lange und kostspielige Reise zurückzulegen hat. Der zuerst an den Londoner Markt gebrachte, als californischer Borax passirende Nevada-Borax, in bequemer Ein-Centner-Kisten-Packung, wurde als 99½ p. c. haltend bezeichnet, hatte aber ein minder vortheilhaftes Aussehen, als das engl. Fabricat, welches nach einigem Zögern zunächst um 10 Schill. pro Centn. von den bisherigen Monopolisten herabgesetzt wurde. Hierauf folgte eine Preisermässigung der amerikanischen Waare, vorerst indess um ca. 1 Schill, dann um 5 Schill., wobei das bessere engl. Fabricat den Vorzug verdient. Da die bisher zur Boraxfabrication nach Newyork gewanderten grossen Mengen von Borsäure (vom 1. Jan. bis 20. Aug. 1873 627963 Pfd.) den engl. Contrahenten auf der Hand bleiben werden, so dürfte dies dieselben dahin stimmen, die Fabrication auch noch zu billigern Preisen nicht aufzugeben. (Droguen-Ber. von Gehe u. Comp. in Dresd. 1873.)

Kautschuk-Graphit-Anstrich. Die Masse zu diesem Anstriche, der für Metalldächer u. alle Arten von Holzconstructionen, welche den Einflüssen des Wassers ausgesetzt sind, empfohlen wird, ist von **M. S. Mathews** in Harrisbury in Pennsylvanien erfunden und demselben patentirt worden. Sie besteht aus einer Lösung von Kautschuk in Leinöl, welche mit Graphit zu einer dicklichen, leicht streichbaren Mischung zusammengerieben worden ist. Es hat sich zu Harrisbury eine Gesellschaft, die „Rubber Graphite Paint Company", zur massenhaften Herstellung dieser Anstrichmasse gebildet. (Sc. Americ.; Pol. C.-Bl. **28**. 198.)

Kitt zum Zusammenlöthen lederner Maschinenriemen. 10 Thle. Schwefelkohlenstoff, 1 Thl. Terpentinöl werden gemischt und darin nach und nach so viel Guttapercha gelöst, bis die Masse breiförmig erscheint. Für die Vereinigung der Lederstücke ist nöthig, dass dieselben fettfrei sind. Die Reinigung erfolgt dadurch, dass man auf die Lederfläche einen Lappen legt und ein heisses Eisen darauf stellt; dann bestreicht man beide Stücke mit dem obigen Kitte und setzt sie so lange einem Drucke aus, bis das Bindemittel völlig trocken geworden. (Pharm. Centralh. **15**. 69.)

Ueber L. Baumeister's Gas-Selbstentzünder, von S. Schiele. Dieser Apparat beseitigt die galvanische Entzündung durch Brennenlassen eines Tagesflämmchens mit unbedeutendem Gasverbrauche. Während die Laternenflamme nicht leuchten soll, brennt dieses Tagesflämmchen, welches, durch einen Probir-Gasmesser geprüft, einen stündlichen Verbrauch von 0,04 engl. Cubikfuss = ca. 1 Lit. bei einem Drucke von 8 Mmtr. vor dem Apparate zeigte. Durch eine leicht zu handhabende Vorrichtung kann auch dieser Verbrauch vermindert und vermehrt werden. Unter ¾ Lit. zu gehen, erschien dem Vf. nicht zulässig, weil alsdann das Tagesflämmchen allzu empfindlich gegen Zug wird und leicht verlöscht. Sobald der Anzündedruck erscheint, züngelt das Flämmchen in die Höhe und zündet die Hauptflamme an. Ist dies geschehen, so verlöscht das Tagesflämmchen und brennt nicht, während die Hauptflamme leuchtet. Kommt der Auslöschdruck, so entzündet sich das Züngelflämmchen, die Hauptflamme verlöscht und das Tagesflämmchen beginnt wieder sein Glimmen. Während dieser Zeit ist der Gaszufluss nach der Hauptflamme ganz abgeschlossen. An dem Apparate befindet sich auch eine Vorrichtung, welche für einen gewissen mittleren Druck der Hauptflamme nur eine gewisse Gasmenge zufliessen lässt. Würde dieser Theil des Apparates nach Art eines Druckregulators eingerichtet, was dem Vf. nicht unmöglich erscheint, so würde der Apparat gleichzeitig alle gewünschten Dienste versehen und bei grosser Einfachheit, ohne Membranen, Schmiermittel u. dgl. mehr, allen Anforderungen genügen, welche die Praxis an einen derartigen Apparat stellt. (Pol. C.-Bl. **28**. 200.)

Verbesserter Apparat zum Anzünden und Auslöschen von Gasflammen, von W. H. Benett. Auf das Gaszuführungsrohr wird ein geschlossenes Gefäss aufgeschraubt, in welchem eine kleine Glocke in Quecksilber taucht. Neben dem Ausgangsrohre für die Hauptflamme ist ein zweites Rohr angebracht, durch welches des Tages nur so viel Gas entweicht, um ein kleines Flämmchen zu erzeugen, an welchem sich die beim Abenddrucke öffnende Hauptflamme entzündet. (J. f. Gasbel. etc.; Pol. J. **212**. 80.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 20. **Chemisches** 20. Mai 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Neue thermische Untersuchungen über die Cyanreihe, von BERTHELOT. — Wärmetönung bei der Bildung der Cyanverbindungen aus den Elementen, von BERTHELOT. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. Dufour, Ueber die *Diffusion zwischen feuchter und trockner Luft* durch eine Scheidewand von porösem Thon. (C. r. **78**. 961.)

M. Avenarius, Ueber innere *latente Wärme*. (Pogg. Ann. **151**. 303.)

Heinr. Streintz, Ueber die *Dämpfung der Torsionsschwingungen* von Dräthen. (Wien. Anz. 1874. 49.)

J. Kohn, Unmittelbare *manometrische Flammen*. (Pogg. Ann. **151**. 321.)

V. v. Lang, Ueber die Abhängigkeit des *Brechungsquotienten der Luft* von der Temperatur. (Wien. Anz. 1874. 64.)

E. Schultz-Sellack erinnert mit Bezug auf die Mittheilung VOGEL's: über die *Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers* etc. (C.-Bl. 1874. 49) an seine früheren Versuche und zeigt, dass die von VOGEL mitgetheilten Thatsachen keine von ihm beschriebene positive Thatsache oder Theorie widerlegen, sondern im Gegentheile bestätigen. (Ber. Chem. Ges. 7. 386.)

A. Cossa, Verhalten des *Chlorophylls im Magnesiumlichte*. Eine weingeistige Lösung von Chlorophyll wird, auch wenn man sie durch eine umgebende Wasserschicht vor Erwärmung schützt, durch halbstündige Beleuchtung mit Magnesiumlicht entfärbt. Wurden zwei Proben derselben Lösung von Chlorophyll gleichzeitig mit empfindlichem photographischen Papiere unter Lösungen von Kaliumdichromat und von ammoniakalischem Kupfersulphate dem Magnesiumlichte eine halbe Stunde lang ausgesetzt, so war unter der Chromatlösung das Chlorophyll entfärbt, das photographische Papier aber kaum angegriffen, während unter der Kupferlösung das Chlorophyll nicht gelitten hatte, dagegen das Papier vollständig geschwärzt war. (Ber. Chem. Ges. **7**. 358.)

A. Crova, Messung der *elektromotorischen Kraft der Säulen* nach absolutem Maasse. (C. r. **78**. 965.)

E. Edlund, Bemerkungen zu dem Aufsatze von ROITI: Ist der *elektrische Strom ein Aetherstrom?* (Pogg. Ann. **151**. 133.)

A. Steletow, Notiz über die *Magnetisirungsfunctionen verschiedener Eisenkörper*. (Pogg. Ann. **151**. 316.)

E. Pfaff, Ueber die *Bewegung und Wirkung der Gletscher*. (Pogg. Ann. **151**. 325.)

Const. v. Ettingshausen, Zur *Entwickelungsgeschichte der Vegetation der Erde*. (Wien. Anz. 1874. 64.)

H. Giroud, Ueber einen *Volumregulator* für Gasströme. (C. r. **78**. 1124.)

A. Gawalovski, Abänderung des *Exsiccators*. Die Glasglocke desselben ist am unteren Ende nicht abgeschliffen, sondern steht in dem rinnenartig ausgehöhlten Rande einer Porcellan- oder Steingutschale. Die Rinne ist tief genug, um $^1/_2$ Finger hoch Schwefels. zu fassen; in ihr befinden sich in angemessenen Abständen einige erbsengrosse Glasstückchen, z. B. von Glasstäbchen, welche gestatten, dass die Glocke unter ihrem Rande Luftbläschen ein- und austreten lässt. In der Mitte des Porcellangefässes ist ein Stutzen ange-

bracht, der zum Einsenken des Tragtischchens dient. Der Boden des Gefässes wird mit Schwefelsäure bedeckt. Wird die Glocke beim Abheben schief gehalten, so hat man keine vom Rande derselben fallenden Säuretropfen zu fürchten. (Brieft. Mittheil.)

J. B. Hannay, Ueber einen *Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes* bei bestimmten Temperaturen. (Journ. Chem. Soc. [2] **12.** 203.)

3. Anorganische Chemie.

H. Lescoeur, Ueber einige *saure Salze: Kaliumtetrasulphat*, $KO,4SO_3,6HO$; *Natriumtetrasulphat*, $NaO,4SO_3,6HO$; *Kaliumtriacetat*, $KO,C_4H_3O_3,2C_4H_4O_4$, und *Natriumtriacetat*, $NaO,C_4H_3O_3,2C_4H_4O_4$. (C. r. **78.** 1044.)

G. Pisati, *Ausdehnungscoëfficient des geschmolzenen Schwefels.* Derselbe ist bei 150° nicht ganz gleichförmig, aber doch äusserst wenig abnehmend; zwischen 150 und 160° erfolgt eine rasche und sehr bedeutende Abnahme, während er zwischen 160—300° wieder wächst, aber so langsam, dass bei 300° der Werth von bei 150° noch nicht wieder erreicht ist. Die von Pisati bestimmten mittleren Coëfficienten sind etwa um $^1/_5$ kleiner als die von Despretz und (zwischen 126—152°) um $^1/_{30}$ grösser als die von H. Kopp bestimmten. Den Schmelzpunkt fand Pisati bei 113—113,5° (corr.) und das spec. Gew. des krystallisirten Schwefels = 2,0748 bei 0°, verglichen mit Wasser von 4°. Pisati ist damit beschäftigt, die Ausdehnungscoëfficienten des Phosphors in ähnlicher Weise zu bestimmen. (Ber. Chem. Ges. **7.** 361.)

L. F. Nilson, Ueber die *Salze der selenigen Säure.* (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21.** 253.)

v. Schrötter, Ueber die *Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen* durch die Einwirkung der Elektricität. **Geissler** in Bonn hat schon im Jahre 1860 zu zeigen versucht, dass die Elektricität für sich diese Umwandlung bewirkt, und hat dem Vf. einige der von ihm angefertigten Glasapparate, in denen eine solche Umwandlung geschah, übergeben. Der einfachste dieser Apparate ist eine evacuirte Glasröhre von etwa 35 Cmtr. Länge und 2 Cmtr. im Durchmesser, an deren Enden die Leitungsdräthe in besonderen Ansätzen angeschmolzen waren, so dass dieselben beim Versuche mindestens 45 Cmtr. von einander abstanden. Die Röhre war mit Phosphordämpfen von sehr geringer Spannung erfüllt. Nach dem Versuche waren ihre Wände mit einer bräunlich-rothen bis in's Goldgelbe spielenden dünnen Schichte von amorphem Phosphor überzogen, die noch überdies an vielen Stellen die Farben dünner Körper zeigte. Der zweite, zu dem gleichen Zwecke dienende Apparat, ein Meisterstück der Glasbläserkunst, hat die Form und Grösse eines becherförmigen Champagnerglases, das doppelwandig ist. Die auf den inneren Flächen der Wände vertheilte dünne Schichte von amorphem Phosphor spielt in allen Farben dünner Körper und giebt dem Glase ein gefälliges Aussehen. Der dritte, noch künstlicher ausgeführte Apparat ist bestimmt, zu zeigen, dass die Umwandlung des Phosphors schon durch die inducirende Wirkung des Stromes eintritt. Zu diesem Behufe münden die beiden Aluminium-Leitungsdräthe in evacuirte Kugeln, in denen sich kein Phosphor befindet. Diese Kugeln werden von anderen umschlossen, die durch eine 40 Mmtr. lange und 1 Mmtr. weite Röhre verbunden sind. Die so gebildeten, ebenfalls evacuirten Zwischenräume enthalten den Phosphor, der also von den Leitungsdräthen durch eine Glaswand vollkommen abgeschlossen ist. Die Entfernung der Leitungsdräthe beträgt 26 u. der Durchmesser der äusseren Kugeln 5 Cmtr. Der Zwischenraum der Wände der Kugeln beträgt 5 Mmtr. Auch hier sind die Innenwände und zwar die innere Seite der äusseren u. die äussere der inneren Kugel in gleicher Weise, wie oben angegeben, mit amorphem Phosphor überzogen. Nur in den engen Verbindungsorten hat sich kein Phosphor abgelagert.

Durch die angeführten Thatsachen ist wohl der Beweis hergestellt, dass die Umwandlung des Phosphors in die amorphe Modification weder durch das Licht noch durch die Wärme, welche den Strom begleiten, bewirkt wird, sondern dass dies durch die Elektricität für sich geschieht.

Die lehrreichen Versuche, welche Hittorf schon im Jahre 1865 veröffentlicht hat (Pogg. Ann. **126.** 195), wurden bei einer anderen Anordnung des Apparates angestellt, indem die in Glaskugeln von 6—8 Cmtr. Durchmesser eingeschmolzenen Platindräthe nur einige Millimeter von einander abstanden, so dass Funken überschlugen, und die Erscheinung etwas anders, als hier beschrieben, verlief; die von Hittorf daraus gezogenen Schlüsse waren aber dieselben. (Wien. Anz. 1874. 66.)

Basarow, Ueber die *Fluorsäure-Borsäure.* Aus des Vf's. Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass eine solche Säure nicht existirt, sondern nur eine Auflösung von Fluorbor in Wasser ist, welche eine theilweise Zersetzung in Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure erleidet. Dieselbe giebt beim Fractioniren Destillate von verschiedener Dichte, von denen die weniger dichten ihre ursprüngliche Dichte wieder annehmen, wenn man sie nochmals mit wasserfreier Borsäure destillirt. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21.** 290.)

L. Troost und **P. Hautefeuille,** *Dichte des mit den Metallen verbundenen Wasserstoffes.*

Nachdem die Vff. im Eingange ihrer Arbeit der Verbindungen Pt_2H, K_2H und Na_2H gedacht, deren Darstellung u. Eigenschaften sie früher (C.-Bl. 1874. 276) besprochen haben, weisen sie darauf hin, dass es noch auf eine andere Weise möglich sein dürfte, die Existenz dieser Verbindungen nachzuweisen. Da nämlich dieselben noch Wasserstoff absorbiren, aber nicht mehr chemisch binden, so muss dieses verschiedene Verhalten auch in thermischer Beziehung Ausdruck finden. Nach den Untersuchungen von Favre sollen die Wärmemengen, welche während der Absorption des Wasserstoffes durch Palladium entwickelt werden, proportional den Quantitäten des absorbirten Wasserstoffes sein. Dies würde nun nach der Ansicht der Vff. nur bis zu dem Punkte Gültigkeit haben, der einer Absorption von 1 At. H für 1 At. Pt etc. entspricht; darüber hinaus aber dürften die durch die Absorption entwickelten Wärmemengen nicht mehr proportional sein, sondern müssten mit der Quantität des absorbirten Wasserstoffes abnehmen. Die Vff. gehen hierauf zu Berechnungen der Dichte des metallischen Wasserstoffes über. Graham hat diese Dichte berechnet, indem er die Verlängerung bestimmte, welche ein Palladiumdrath, nachdem er als negativer Pol in einem Voltameter bis zu seiner völligen Sättigung gedient, erlitten hatte. Unter der Voraussetzung, dass die Verbindung der beiden Elemente, Palladium u. Wasserstoff, ohne Contraction von Statten gehe, wurde daraus die Dichte des Wasserstoffes gleich 1,708 abgeleitet; später erkannte Graham eine Fehlerquelle dieses Versuches, indem er beobachtete, dass das Palladium nach vollständiger Abgabe des Wasserstoffes seine ursprüngliche Länge nicht genau wieder annahm. Unter Anwendung von Gold- u. Silber-Palladiumlegirungen, welche dieses Verhalten nicht zeigten, wurde die Zahl 0,733 gefunden. Die Vff. benutzten zur Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes nicht das gesättigte Metall, sondern die Zusammensetzung von der Formel Pt_2H, welche bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke keinen Wasserstoff freiwillig abgiebt. Die Dichtebestimmung ergab 11,06, während die des Palladiums selbst 12,0 ist. Nimmt man mit Graham an, dass die Verbindung beider Elemente ohne Contraction erfolgt, so berechnet sich die Dichte des metallischen Wasserstoffes gleich 0,62. — Benutzt man die Natriumwasserstofflegirung zu gleichem Zwecke, so ergiebt sich die Dichte, wie bereits früher mitgetheilt, gleich 0,959; da nun die des Natriums selbst gleich 0,970 ist, so berechnet sich für den metallischen Wasserstoff die Dichte gleich 0,630, eine Zahl, die der obigen sehr nahe kommt, und welche wenig höher als die des Lithiums (0,59) ist. Das Atomvolumen des Wasserstoffes würde sich nach diesen Zahlen als das niedrigste berechnen, welches überhaupt existirt. Berechnet man dasselbe aus der Natriumwasserstofflegirung (durch Division von deren Moleculargewicht durch die Dichte und Verminderung dieses Quotienten, welcher das Atomvolumen der Legirung angiebt und das auf gleichem Wege gefundene Atomvolum des Natriums selbst), so erhält man die Zahl 1,59; andererseits aus der Palladiumwasserstofflegirung, auf gleichem Wege berechnet, ergiebt sich die Zahl 1,6. Die Vff. sind der Ueberzeugung, dass diese Resultate, die mittels zweier so verschiedenartigen und im Atomgewichte und spec. Gewichte so sehr fernstehenden Metalle erhalten wurden, wohl einiges Vertrauen verdienen. (C. r. **78**. 968.)

A. Hilger, Die *Löslichkeit von Tellur und Selen* in Schwefelsäure. In den meisten Hand- und Lehrbüchern der anorganischen Chemie, die in der letzten und auch in früherer Zeit erschienen sind und allgemeine Verbreitung geniessen, ist angegeben, dass Tellur in conc. Schwefelsäure mit Purpurfarbe löslich ist und daraus durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden werden kann. Von einer möglichen Oxydation des Tellurs bei dieser Manipulation findet man keine Erwähnung, obgleich schon Rose in seinem Werke über analytische Chemie angiebt, dass beim Lösen des Tellurs in Schwefelsäure unter Erwärmen sich schweflige Säure entwickelt bei gleichzeitiger Bildung von telluriger Säure. Bezüglich des Verhaltens von Selen gegen conc. Schwefelsäure findet man überall die Löslichkeit des Selens in Schwefelsäure mit grüner Farbe angegeben, welche Lösung auf Zusatz von Wasser das Selen wieder ausscheidet, ohne alle weiteren Angaben, obgleich Fischer (Pogg. Ann. **12**. 153) und Gmelin in seinem Lehrbuche von einer hier stattfindenden Oxydation sprechen. In anderen analytischen Lehrbüchern findet sich ebenfalls keine Angabe, welche doch wohl zur Charakterisirung dieser Elemente sicher von grosser Wichtigkeit ist. Dass die Rose'sche Angabe in Betreff des Tellurs vollkommen richtig ist, bestätigte ein angestellter Versuch. Beim Erhitzen einer Lösung von Tellur in Schwefelsäure sieht man nach kurzer Zeit die schweflige Säure auftreten, es entsteht tellurige Säure, welche sich bei grösseren Mengen von vorhanden gewesenem Tellur beim Erhitzen krystallinisch ausscheidet. Die Versuche in dieser Richtung mit Selen angestellt, bestätigen die Aussprüche von Gmelin und Fischer. Selen löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche nach dem Kochen der Lösung verschwindet, unter lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure. Wasser fällt aus dieser Lösung kein Selen, dagegen scheidet Chlorzinn rothes Selen aus, was die Bildung von seleniger Säure unzweifelhaft beweisen dürfte. Eine sehr conc. Lösung von Selen in Schwefelsäure (mit schwarzgrüner Farbe) zeigt nur schwierig die Entwickelung schwefliger Säure beim Kochen, dagegen sofort, wenn neue Mengen von conc. Säure zugegossen werden. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 211.)

A. Tribe, Ueber die *Agglomeration fein vertheilter Metalle* mittels Wasserstoffes. Bei der Untersuchung des schwarzen Niederschlages, welchen man durch Einwirkung von Zink auf eine Kupfervitriollösung erhält, behandelte Vf. denselben mit Essigsäure, um etwa vorhandenes Kupferoxyd auszuziehen. Er bemerkte hierbei, dass die Theilchen des Niederschlages sich unter scheinbarer Vergrösserung des Volumens zu einer grauen schwammigen Masse zusammenballten, welche sich poliren liess. Verdünnte Salzsäure u. Schwefelsäure wirkten ähnlich. Aehnlich verhielten sich Palladium- und Platinschwarz. Vf. nimmt zur Erklärung dieser Erscheinung an, dass die feinen Metallkörnchen sich unter der Einwirkung der Säure mit einer Hülle von flüssigem Wasserstoffe umgeben, welche dann das Zusammenfliessen der Theilchen veranlasst. (Chem. N. **29**. 118.)

A. Cossa weist die Angabe von E. Pollacci, dass *Calciumcarbonat und Schwefel* bei Digestion mit Wasser nach wenigen Stunden reichlich *Calciumsulphat* ergeben sollen, als irrthümlich zurück. (Gazz. chim. **4**. 26; Ber. Chem. Ges. **7**. 360.)

H. Le Chatelier, *Dialyse des Natriumsilicoaluminates*. Kieselsäure und Thonerde können im Allgemeinen in einer alkalischen Lösung nicht nebeneinander existiren. Mischt man Lösungen von kiesels. Natron und Natriumalbuminat, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach H. Sainte Claire-Deville $44{,}6\,SiO_2$, $26{,}4\,Al_2O_3$, $16{,}3\,NaO$ und $12{,}7\,HO$ enthält. Nur dasjenige der beiden Salze, welches im Ueberschusse angewendet wurde, bleibt in der Lösung zurück. Jenes Silicoaluminat löst sich gleichwohl in einem grossen Ueberschusse von Wasser theilweise auf. Dieses Verhalten ist analog dem der Colloide, welche durch einen grossen Ueberschuss eines anderen Körpers, mit dem sie gleichwohl keine chemische Verbindung bilden, theilweise aufgelöst werden. Um sich zu überzeugen, ob dies in der That eine colloidale Lösung sei, unterwarf Vf. eine Flüssigkeit, welche in 20 C.-C. Wasser 0,20 Grm. SiO_2, $0{,}30\,Al_2O_3$ und $3{,}8\,NaO$ enthielt, der Analyse. Auf der Membran des Dialysators blieb ein weisser pulverförmiger Niederschlag, der nur aus Thonerde und Kiesels. zu etwa gleichen Theilen bestand, während eine geringere Menge von Aluminium und auch etwas Kieselsäure mit dem gesammten Alkali durch die Haut diffundirt war. (C. r. **78**. 1046.)

H. Sainte Claire-Deville und **Daubrée** knüpfen hieran einige Bemerkungen. (C. r. **78**. 1048.)

P. T. Cleve, Ueber die *Verbindungen des Didyms*. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 246.)

R. Godeffroy, Ueber *Antimonchlorid-Chlorcäsium*, s. die Mittheil. des Vfs. über ein Reagens für Cäsiumsalze, in dieser Nummer. (Ber. Chem. Ges. **7**. 375.)

Crolas, Ueber die *Darstellung reinen Eisens* durch Reduction mittels Wasserstoffes. Da weder das Eisenoxyd, welches man zur Reduction verwendet, noch die Materialien der Wasserstoffbereitung in der Regel völlig rein sind, so erhält man leicht ein mit Schwefelarsen etc. verunreinigtes Eisen. Vf. empfiehlt zur Reinigung des Wasserstoffes das von Dumas und Boussingault angegebene Verfahren, und zur Darstellung des Eisenoxydes benutzt er nicht das Eisensulphat, welches stets ein mit Sulphat verunreinigtes Oxyd giebt, sondern das Chlorür. Man versetzt die Lösung des letzteren mit Chlorbarium, um darin enthaltenes Sulphat zu beseitigen, concentrirt durch Abdampfen und lässt das Chlorür auskrystallisiren, um es von dem überschüssigen Chlorbarium zu befreien. Die Krystalle werden dann wieder in destillirtem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und geglüht. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man chemisch reines Eisen. (C. r. **78**. 977.)

Terreil, Ueber einige *Manganlegirungen*. Vf. stellte solche Legirungen dar durch Einwirkung von Metallen auf wasserfreies Manganchlorür. Letzteres erhält man, wenn man das trockne Chlorür in einem Strome von Chlorwasserstoffgas schmilzt. Aluminium giebt mit dem Chlorür eine Legirung von der Formel Mn_2Al. Dieselbe ist so hart, dass sie Glas ritzt. Die Magnesium-Manganlegirung ist weniger hart. Beim Zusammenschmelzen von Zink mit Manganchlorür tritt Explosion ein. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 289.)

Cl. Winkler, Ueber ein *neues Lösungsmittel für Kupferchlorür* und dessen Verwendung zu chemischen Zwecken. Ueberschüttet man frisch gefälltes schneeweisses Kupferchlorür mit einer kalten Lösung von *unterschwefligs. Natron*, so tritt sofort eine Gelbfärbung ein, und das Kupfersalz löst sich zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auf, welche, vorausgesetzt, dass dem Kupferchlorür keine freie Säure anhing, auch in der Siedehitze unverändert bleibt. Ein sehr auffallendes Verhalten zeigt eine solche Lösung in der Kälte zu verdünnter Schwefel-, Salpeter- u. Salzsäure, indem, falls das unterschwefligs. Natron in jener Lösung nicht vorwaltet, dieselbe nicht im Mindesten von den genannten Säuren verändert wird; es scheidet sich dabei weder Schwefel ab, noch entwickelt sich schweflige Säure, ein Verfahren, welches bei der so leichten Zersetzbarkeit der unterschwefligs. Salze auffallend erscheinen muss. Erwärmt man jedoch die angesäuerte Flüssigkeit, so erfolgt sogleich eine Fällung von schwarzem Schwefelkupfer. Hierbei entwickelt sich aber keine schweflige Säure, was zu beweisen scheint, dass das Kupferchlorür und das unterschwefligs. Natron sich in äquivalenten Mengen in der Lösung vorfinden müssen; in der That hat eine vom Vf. angestellte Analyse ergeben, dass 1 At. wasserfreies unter-

schwefligs. Natron genau 1 At. Kupferchlorür auflöst. Diese Lösung eignet sich nun, da sie völlig neutral und der Oxydation nicht unterworfen zu sein scheint, ganz vorzüglich dazu, bei *Vorlesungsversuchen* die Reactionen des Kupferoxyduls zur Anschauung zu bringen. (Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankf. a. M. 1872/73. 12.)

Fordos, Ueber den Einfluss der Salze bei der *Einwirkung der Trinkwässer auf Blei.* Die Erscheinung, welche man bei der Einwirkung verschiedener Wässer auf Blei beobachtet, erklären sich leicht, wenn man annimmt, dass zuerst durch den Einflusss der im Wasser enthaltenen Luft Bleioxyd entsteht; bei Anwendung von destillirtem Wasser vertheilt sich dieses in Form einer weisslichen Wolke als Hydrat in der Flüssigkeit, bis es mit der Kohlensäure der Luft in Carbonat übergeht. In Trinkwässern, welche Calciumdicarbonat enthalten, verbindet sich das Bleioxyd mit einem Theil der Kohlensäure dieses Salzes, wodurch Bleioxyd und einfach kohlens. Kalk entstehen und sich niederschlagen. In Folge dessen kann solches Wasser Blei nur in äussert kleinen Mengen gelöst enthalten. Eine ähnliche Wirkung übt die kohlens. Magnesia aus. Ueber den Einfluss der übrigen in den Trinkwässern vorkommenden Salze hat Vf. Folgendes beobachtet. Wenn man eine Lösung von schwefels. Natron mit Schrotkörnern bei Gegenwart von Luft schüttelt, so tritt bald eine Wirkung ein: Es entsteht ein weisser Niederschlag von kohlens. und schwefels. Blei. Das Wasser wird alkalisch und färbt sich leicht auf Zusatz von Schwefelwasserstoff; es enthält also Blei in Lösung. Dies rührt daher, dass das Bleioxyd zuerst auf das schwefels. Natron einwirkt, wobei schwefels. Blei und freies Natron entstehen; letzteres geht bei Gegenwart von Kohlensäure in Carbonat über und reagirt seinerseits wieder auf das zuerst entstandene Bleisulphat, wodurch kohlens. Blei entsteht und schwefels. Natron regenerirt wird, so dass man annehmen kann, dass bei genügendem Vorrathe von Kohlensäure zuletzt nur Bleicarbonat entsteht; das Vorhandensein von Blei in Lösung ist dadurch zu erklären, dass das schwefels. Blei nicht vollkommen in Wasser unlöslich ist, und dass das Bleioxyd mit dem Natron ebenfalls eine lösliche Verbindung eingeht. — Chlornatrium wirkt ganz ähnlich wie das Sulphat. Man erhält eine alkalische Flüssigkeit, die ein wenig Blei enthält, und einen Niederschlag, welcher aus kohlens. Blei und ein wenig Chlorblei besteht. — Bei Gegenwart von salpeters. Kali ist der Erfolg ein ganz ähnlicher. Das Wasser enthält etwas Blei und der Niederschlag besteht aus kohlens. Blei und basisch salpetersaurem Blei. — Ist salpeters. Ammoniak im Wasser enthalten, so bleibt das Wasser nach der Reaction trübe; der Niederschlag entsteht nicht leicht und erst durch widerholte Filtration lässt sich das Wasser klären. Es enthält dann freies Ammoniak und färbt sich mit Schwefelwasserstoff schwach. Der Niederschlag besteht fast ganz aus Bleicarbonat und enthält nur äusserst wenig basisch salpeters. Blei. — Eine gesättigte Lösung von schwefels. Kalk wirkt auf Schrotkörner sehr langsam ein. Man erhält eine alkalische Flüssigkeit, die sich mit Schwefelwasserstoff färbt. Der Niederschlag enthält schwefels. Blei, kohlens. Blei u. kohlens. Kalk. Diese Versuche sind geeignet, um die Erscheinung zu erklären, welche durch längere Einwirkung von Trinkwässern auf Blei beobachtet wird. In einer früheren Notiz (C.-Bl. 1874. 133) hat sich Vf. nur auf die Mittheilung der Resultate beschränkt, welche in den ersten Zeiten der Einwirkung erlangt werden, d. h. so lange, als das Bleioxyd in den Dicarbonaten von Calcium und Magnesium noch genug Kohlensäure findet, um damit unlösliches Carbonat zu bilden. Wird die Einwirkung aber längere Zeit fortgesetzt, so wird die Flüssigkeit sauer u. hält Blei in Lösung. Hierdurch kann es auch geschehen, dass Wasser, welches längere Zeit in Bleiröhren steht, bleihaltig wird, wovon sich Vf. durch einen directen Versuch überzeugt hat. (C, r. 78. 1108.)

R. Böttger, Ueber eine sehr einfache Bereitungsweise des *Schweizer'schen Lösungsmittels für Cellulose.* Man verwendet dazu sehr zweckmässig eine ca. 2 Fuss lange und 1—2 Zoll weite, oben offene, mit ganz dünn ausgewalztem Kupferband locker gefüllte Glasröhre, die am unteren Ende etwas spitz zulaufend mit einem kurzen Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist, richtet sie in einem Halter senkrecht auf, füllt sie dann mit starker Aetzammoniakflüssigkeit, lässt diese nach Verlauf einiger Minuten in ein untergestelltes Glas ablaufen, schüttet dieselbe von Neuem auf die Kupferspäne und fährt so abwechselnd einige Stunden lang fort. Man erhält auf diese Weise in einer verhältnissmässig kurzen Zeit eine tief dunkelblau gefärbte, mit Kupferoxyd völlig gesättigte Flüssigkeit, welche Baumwolle in kürzester Zeit bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur mit Leichtigkeit löst. (Jahresb. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1872/73. 13.)

G. Scutari-Manzoni, *Reduction von Chlorsilber durch Natriumhydrosulphit.* Hierbei wird das Chlorsilber zu Silber reducirt unter Entstehung von Chlornatrium und schwefliger Säure. Die Reduction erfolgt auch mit Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak oder in Cyankalium. (Gazz. chim. 4. 28; Ber. Chem. Ges. 7. 361.)

H. Seyberth, Ueber *Arsenmolybdänsäureverbindungen.* Wenn man eine Lösung von Molybdänsäure und Arsensäure bei Gegenwart von Ammoniaksalz längere Zeit zum Sieden erhitzt, so setzt sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab, der aus kleinen Krystallen besteht und nach genügender Reinigung bei der Analyse Zahlen ergab, die auf die Formel $As_2Mo_7O_{28}H_6(NH_3)_2 + 4H_2O$ stimmten. Die in heissem Wasser lösliche Verbindung liefert mit überschüssigem Silbernitrat einen hellgelben, mit Bariumsalzlösung und Bleisalzlösung

weisse Niederschläge, deren Formeln nach der Analyse folgende sind: $As_2Mo_7O_{29}Ba_2$ und $As_2Mo_7O_{29}Ag_6$. Die freie Säure hat Vf. auf zwei Wegen erhalten, sowohl durch directes Zusammenbringen von Arsensäure und Molybdänsäure, als auch aus dem Ammoniaksalze mit Königswasser. Die Formel der ersten Säure ist der Analyse nach $As_2Mo_7O_{29}H_6+11H_2O$. Bei der aus dem Ammoniaksalze dargestellten Säure wurde bis jetzt nur constatirt, dass das Verhältniss von As zu Mo sich ebenfalls wie 2 : 7 ergiebt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 391.)

C. Friedel, Ueber die *Verbindungen des Titans*. Lässt man Silber auf Titantetrachlorür bei 180° in Röhren einwirken, so entsteht das Sesquichlorid Ti_2Cl_6, welches bereits früher von Ebelmen beschrieben ist. Man erhält in der Röhre ein violettes Pulver, welches ein Gemenge von Chlorsilber mit Sesquichlorür ist; letzteres löst sich mit Rosafarbe in Wasser und lässt sich dadurch vom Silber trennen. Dagegen gelingt die Trennung durch Verflüchtigung des Sesquichlorürs nicht, weil bei der zu dieser Verflüchtigung nöthigen Temperatur wieder die umgekehrte Reaction eintritt, in Folge deren von Neuem das Tetrachlorür entsteht. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 145.)

C. Friedel u. **J. Guérin**, Ueber die Einwirkung von *Wasserstoff auf Titanchlorid*. Die Vff. haben gefunden, dass die goldgelben Blättchen, welche Ebelmen hierbei erhalten hatte, ein Oxychlorid des Titans sind. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 241.)

4. Organische Chemie.

J. Guareschi, Zusammenstellung der bekannten *Kohlenwasserstoffe* und ihrer allgemeineren Darstellungsmethoden. (Ber. chem. Ges. **7**. 360.)

Henninger, Ueber die *Reductionen der mehratomigen Alkohole durch Ameisensäure*. Erhitzt man Aethylenglykol während einiger Zeit mit 3—4 Thln. 75—80 procentiger Ameisensäure am Rückflusskühler zum Sieden und destillirt alsdann, so erhält man zwischen 170 bis 180° ein Gemenge von Glykolmono- und diformin. Behandelt man dasselbe von Neuem mit ungefähr 1 Thl. reiner krystallisirbarer Ameisensäure und rectificirt das Product, so gelingt es sehr leicht, nach einigen Destillationen das *Glykoldiformin*, $C_2H_4(OCHO)_2$, zu isoliren. Dasselbe bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, die ohne Zersetzung bei 174° siedet. Erhitzt man aber das Formin in geschlossenen Röhren auf 220—240°, so zerfällt es in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethylen und Wasser:

$$C_2H_4\begin{cases}OCHO\\OCHO\end{cases} = CO_2 + CO + C_2H_4 + H_2O.$$

Gleichzeitig verseift das gebildete Wasser einen Theil des Formin, und der Rückstand der Röhre enthält etwas Glykol und Ameisensäure. CO_2, CO und C_2H_4 treten in ungefähr gleichen Volumen auf. — *Mannit* verhält sich gegen Ameisensäure etwas verschieden; unter dem Einflusse der Säure verwandelt sich derselbe entweder zuerst in Mannitan, welches seinerseits in einen Ameisensäureäther übergeführt wird, od. vielmehr der zuerst gebildete Ameisensäureäther des Mannits verliert bei höherer Temperatur Wasser und wird zur Mannitanverbindung. Wie dem auch sein mag, die Zersetzungsproducte des Aethers leiten sich von dem Mannitan u. nicht von dem Mannit ab. Bei Anwendung von Mannitan ist die Reduction viel glatter und von der Bildung viel geringerer Mengen brauner Producte begleitet. Das Reductionsproduct ist von sehr complexer Zusammensetzung, und es ist dem Vf. bis jetzt nur gelungen, ein Product im reinen Zustande zu isoliren; dasselbe bildet eine farblose, dicke Flüssigkeit, die im luftverdünnten Raume gegen 150° übergeht. Ihre Zusammensetzung scheint der Formel $C_6H_8\begin{cases}O\\OH\\OH\end{cases}$ zu entsprechen.

Aus den früheren und vorstehenden Untersuchungen lassen sich als Schlussfolgerungen aufstellen: Der Reduction eines mehratomigen Alkohols muss nothwendigerweise die Bildung eines Ameisensäureäthers vorhergehen; wenn dieselbe nicht stattfinden kann, findet keine Reduction Statt. Bei den Reductionen wird der Alkohol immer um zwei Stufen in seiner Atomigkeit erniedrigt: Aethylenglykol wird zu Aethylen, Glycerin zu Allylalkohol, Erythrit zu dem ungesättigten Glykol $C_4H_6(OH)_2$ und zuletzt zu dem Kohlenwasserstoff C_4H_6 (dem Erythren), endlich Mannitan, Anhydrid eines sechsatomigen Alkohols, liefert das Anhydrid eines vieratomigen Alkohols.

Vf. zeigt ferner, wie die Entdeckung des Glycerinmonoformins von Tollens und Henninger und die Bereitung des Oxalins von Lorin zu einer rationellen Erklärung der Bereitung der Ameisensäure nach dem Lorin'schen Verfahren führen. (Bull. soc. chim. Par, [N. S.] **21**. 264; Ber. Chem. Ges. **7**. 263.)

H. Grimshaw und **C. Schorlemmer**, Ueber die *Oenanthylsäure* und den *normalen Heptylalkohol*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 1073; C.-Bl. 1873. 802.)

A. Tupoleff, Ueber eine isomere Pyroweinsäure: *Aethylmalonsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **171**. 243; C.-Bl. 1872. 403.)

E. Grimaux, Ueber *Bromderivate der Brenztraubensäure*: Dibrombrenztraubensäure,

$C_3H_2Br_2O_3$, Tribrombrenztraubensäure, $C_3HBr_3O_3$, und Constitution der Brenztraubensäure. (C. r. 78. 974.)

W. Petrieff, Ueber die *Dibrom-* und *Dioxymalonsäuren*. Malonsäure wurde (mit einer kleinen Abänderung) nach der Methode von Kolbe und Müller aus Cyanessigsäure dargestellt und dann bromirt. In Bezug auf die Methoden ist auf das Original zu verweisen. Man erhielt Dibrommalonsäure, $C_3H_2Br_2O_4$, welche gut krystallisirte Salze giebt (Ammoniak-, Silber-, Barytsalz). Mit Barythydrat gesättigt und erhitzt, liefert sie eine bromfreie Säure, deren Barytsalz die Zusammensetzung $C_3H_2BaO_6$ hat. Es ist Dioxymalonsäure. (Ber. Chem. Ges. 7. 400.)

H. Seyberth, Ueber das *Isäthionsäureamid*. Dasselbe wurde durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240° erhalten und ergab bei der Analyse die richtige Zusammensetzung $C_2H_7NSO_3$. Es ist nicht, wie man nach der Strecker'schen Synthese erwarten sollte, identisch mit dem Taurin. (Ber. Chem. Ges. 7. 391.)

H. Salkowski, Ueber die *Constitution des Dinitrobenzols*. (Ber. Chem. Ges. 7. 373.)

F. Krafft, Ueber *Thiobenzol* und *Thioanilin*. Thioanilin liefert sowohl als freie Base, wie auch in seinen salzartigen Verbindungen mit salpetriger Säure oder Salpetrigsäureäther unter geeigneten Bedingungen gut krystallisirte Diazoverbindungen, welche im Allgemeinen das Verhalten der Diazokörper zeigen. Das durch Alkohol neben Aldehyd gebildete Zersetzungsproduct ist ein in Wasser unlösliches schweres Oel, welches nach dem Trocknen sofort sehr annähernd den Siedepunkt des Phenylsulphides zeigt. Es lässt sich durch wiederholtes Rectificiren reinigen, hat dann die Zusammensetzung des Phenylsulphides und ist wie dieses eine farblose, eigenthümlich riechende, bei 290° siedende Flüssigkeit. — Andererseits wurde Phenylsulphid durch starke Salpetersäure nitrirt, der Nitrokörper reducirt und aus der salzsauren Lösung des Reductionsproductes durch Zusatz von Natronlauge eine Base erhalten, welche mit dem bereits bekannten Thioaniline identisch zu sein scheint. (Ber. Chem. Ges. 7. 384.)

B. Aronheim, *Synthese des Phenylbutylens*. (Ann. Chem. Pharm. 171. 219; C.-Bl. 1873. 143.)

E. Pollacci, *Reactionen des Phenols* in wässeriger Lösung und deren Empfindlichkeitsgrenzen. (Gazz. chim. 4. 8; Ber. Chem. Ges. 7. 360.)

H. Salkowski und **G. Rehs**, Ueber einige *Abkömmlinge des β-Dinitrophenols*: *β-Dinitroanisol*, $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$, durch Zersetzung von β-Dinitrophenolsilber mit Jodmethyl. — *β-Dinitrophenetol*, $C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5$, aus β-Dinitrophenolsilber und Jodäthyl. — *β-Dinitroanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, durch Erhitzen von β-Dinitroanisol mit Ammoniak auf 130°; und *Di-* und *Tri-* (?) *nitrobenzol* aus β-Dinitroanilin. (Ber. Chem. Ges. 7. 370.)

C. Graebe, Ueber eine neue Bildungsweise des *Diphenylenoxydes*. 1 Thl. und $1^1/_2$ bis 2 Thle. Bleioxyd geben bei mässigem Erhitzen anfänglich, während ein Theil des Phenols überdestillirt, Phenolblei; bei stärkerem Erhitzen tritt Spaltung ein und im Destillate erhält man Diphenylenoxyd, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Siedep. 287—288°. (Quecksilbersäule ganz im Dampfe; Hoffmeister gab früher den Siedep. uncorr. 275° an). Neben diesem Körper entsteht in geringer Menge noch ein in Nadeln krystallisirender, höher siedender u. höher schmelzender Körper, dessen Untersuchung Vf. sich vorbehält. Die Ausbeute an Diphenylenoxyd ist gering. Trotzdem hält Vf. diese Bildungsweise für die bequemste Methode zur Gewinnung des Körpers, da die Darstellung des Phosphorsäurephenyläthers umgangen wird. (Ber. Chem. Ges. 7. 396.)

A. Behr und **W. A. van Dorp**, Ueber die Einwirkung von *Bleioxyd auf Phenol* bei höherer Temperatur. Die Vff. machen in Bezug auf die vorhergehende Mittheilung vorläufig bekannt, dass sie ebenfalls bei Gelegenheit einer ausgedehnteren Arbeit über die Einwirkung des erhitzten Bleioxydes auf organische Körper, durch Erhitzen von Phenol mit der 5- bis 6fachen Menge Bleioxyd *Diphenylenoxyd* erhalten haben. Ein daneben in geringer Menge auftretender, in Nadeln krystallisirender Körper, welcher bei 173—174° schmilzt, scheint die Formel $C_{18}H_8O_2$ zu haben. Derselbe giebt mit Brom eine Verbindung, für die sich aus den analytischen Resultaten annähernd die Formel $C_{18}H_6Br_2O_2$ berechnen lässt. Doch betrachten die Vff. obige Formel nicht als feststehend. Wäre sie es, so könnte die Verbindung wohl einer Verunreinigung des käuflichen krystallisirten Phenols mit einem Kresol ihre Entstehung verdanken. (Ber. Chem. Ges. 7. 398.)

H. E. Armstrong und **Prevost**, Ueber die Darstellung der *Haloidderivate der Nitrophenolsulphonsäuren*. Die Vff. haben durch Einwirkung von Salpetersäure auf chlorphenolsulphosaures Kali das saure und das neutrale *Kaliumsalz der Chlornitrophenolsulphonsäure* erhalten. Dabei zeigte sich, dass, wenn man von festem Chlorphenol ausgeht, jenes Salz schwer lösliche gelbe, dieses leicht lösliche lange, prachtvoll rothe Nadeln giebt, welche durch Salpetersäure in das bei 81° schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt werden. Geht man von flüssigem Chlorphenol aus, so erscheint das erstere Salz ebenso, das letztere dagegen in Form kleiner orangerother vierseitiger Krystalle und giebt mit Salpetersäure das bei 111° schmelzende Dinitrochlorphenol, sowie durch Einwirkung von Chlor das bei 121° schmelzende Dichlornitrophenol. — Auch haben die Vff. das rohe Bromphenol, welches

unzweifelhaft ein Gemenge wenigstens zweier isomeren Verbindungen darstellt, mit Schwefelsäure behandelt; aus den Kalisalzen der erhaltenen Sulphonsäure haben sie sodann durch Nitrirung die Kalisalze zweier isomeren *Bromnitrophenolsulphonsäuren* gewonnen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 404.)

A. Ladeburg, Ueber *aromatische Siliciumverbindungen* (Forts.; vgl. C.-Bl. 1873. 505.) Siliciumphenylchlorid wird durch Zinkäthyl durch längeres Erhitzen auf etwa 175° in zugeschmolzenen Röhren zersetzt. Hierbei entsteht, wie es scheint, neben *Siliciumäthyl* und *Siliciumdiphenyldiäthyl*, $Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2$, der Hauptsache nach *Siliciumphenyltriäthyl* nach der Gleichung:

$$2SiC_6H_5Cl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2SiC_6H_5(C_2H_5)_2 + 3ZnCl_2.$$

Letzteres ist eine bei 230° siedende farblose Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur Nelkenöl ähnlich riecht, in Wasser unlöslich, in Aether aber löslich ist. Sie verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure, und hat ein spec. Gew. von 0,9042 bei 0°. Es konnte weder ein Nitroderivat derselben noch eine Sulphosäure dargestellt werden. Dagegen giebt sie Brom- und Chlorsubstitutionsproducte. — *Siliciumtolylverbindungen*. Nach der Methode von Otto und Drehse (C.-Bl. 1870. 586) erhielt Vf. ausser einem bei 238° (235° O. u. Dr.) schmelzenden *Quecksilberditolyl* noch ein zweites in Tafeln krystallisirendes von dem Schmelzp. 107°. Nur das erstere wurde benutzt, um es in Siliciumverbindungen überzuführen. Durch Einwirkung von Chlorsilicium erhielt man ein Siliciumtolylchlorid, $SiC_7H_7Cl_3$, zwischen 218—220° siedend, und aus diesem durch Zersetzen mit ammoniakhaltigem Wasser *Silicotoluylsäure* (Tolylsiliconsäure), welche in ihren Eigenschaften der homologen Silicobenzoësäure sehr ähnlich ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 387.)

C. R. A. Wright, Ueber das *salzsaure Narcein*. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 109; C.-Bl. 1874. 263.)

G. Bizio, Ueber ein *afrikanisches Petroleum*. Dasselbe hat ein spec. Gew. von 0,912, entlässt erst bei 82° brennbare Dämpfe und ergiebt bei der Destillation 30 p. c. Leuchtöle (0,835), 59,5 p. c. Schmieröle (0,887) und 5,2 p. c. Paraffin. (Ber. Chem. Ges. **7**. 361.)

R. Böttger, Ueber das geeignetste *Lösungsmittel für Gutta-Percha*. Als solches ist das Chloroform und besonders der Schwefelkohlenstoff zu empfehlen. Eine Auflösung der Gutta-Percha in der letzteren Flüssigkeit erhält man schon bei mittlerer Temperatur, sobald man nur für gehörige Zerkleinerung des zähen Pflanzenstoffes zuvor gesorgt hatte. Ueberlässt man eine solche nicht allzu concentrirte Lösung längere Zeit der Ruhe, so klärt sich dieselbe in so auffallender Art, dass sie, ohne Mitanwendung irgend eines Bleichmittels, auf eine Glastafel aufgegossen, eine zusammenhängende, fast völlig ungefärbte Haut gänzlich unveränderter Gutta-Percha hinterlässt. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/1873. 14.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

R. Nietzki, Ueber die chemische Natur des *ätherischen Dillöles*. Das Dillöl enthält in den ungefähren Mengenverhältnissen folgende Bestandtheile: 10 p. c. Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 155—160°; 60 p. c. Kohlenwasserstoff, Siedep. 170—175°, und 30 p. c. Carvol, Siedep. 225—230°. (Arch. Pharm. [3] **4**. 317.)

P. P. Dehérain und **H. Moissan**, Ueber die *Absorption von Sauerstoff und Emission von Kohlensäure* durch grüne Blätter in der Dunkelheit. Die Vff. leiten aus ihren Versuchen Folgendes ab. Die Menge Kohlensäure, welche von den Blättern in der Dunkelheit ausgeathmet wird, wächst mit der Temperatur; sie ist vergleichbar derjenigen, welche die kaltblütigen Thiere liefern. Die Blätter absorbiren in der Dunkelheit mehr Sauerstoff, als sie Kohlensäure ausathmen; sie athmen auch Kohlensäure in eine sauerstofffreie Atmosphäre aus. (C. r. **78**. 1112.)

J. Macagno, Ueber den Einfluss des *Lichtes auf die Vegetation*. Bohnen, welche im Monat August 3 Wochen lang unter sonst gleichen Verhältnissen vegetirt hatten, ergaben:

	Trockensubstanz	Organ. Subst.	Asche
Weisses Licht	0,534	0,452	0,082
Violettes Licht	0,330	0,278	0,052
Rothes Licht	0,264	0,189	0,075
Gelbes Licht	0,222	0,168	0,054.

(Ber. Chem. Ges. **7**. 359.)

Jos. Boehm, Ueber *Bildung von Stärke* in den Keimblättern von Kresse, des Rettigs und des Leins. Werden nach den Untersuchungen von Kraus entstärkte Pflanzen der genannten Arten dem Sonnenlichte ausgesetzt, so tritt in den Chlorophyllkörnern derselben bereits nach 5 Minuten eine merkliche Menge von Stärke auf, welche allgemein für ein unmittelbar aus zerlegter Kohlensäure gebildetes Assimilationsproduct gehalten wird. Vf. liefert den Nachweis, dass diese Ansicht eine irrige ist, und erklärt auf Grundlage seiner

Versuche die genannte Stärke für ein Umwandlungsproduct von bereits in den Cotylen vorhandener Reservenahrung. Die speciellen Beweise für die Richtigkeit dieser Behauptung sind durch folgende Versuchsresultate geliefert: 1. Es erfolgt in den Cotylen der genannten Pflanzen auch Stärkebildung im Dunkeln. 2. In den Cotylen der im Dunkeln oder im schwachen Tageslichte gezogenen Keimpflanzen von Lepidium sativum und Raphanus sativus wird der Stärkegehalt allerdings sehr gesteigert, wenn die Keimpflänzchen rechtzeitig dem vollen Tages- oder directen Sonnenlichte ausgesetzt werden; dies geschieht aber auch bei der Insolation der Pflänzchen in kohlensäurefreier Luft. 3. Die Cotylen von Keimpflanzen, welche auf feuchtem Filze in directem Sonnenlichte über Kalilauge cultivirt werden, färben sich, rechtzeitig geerntet, mit Jod meist ganz schwarz. — Dass die Stärke in diesen Fällen nicht vielleicht durch Assimilation der von den Versuchspflanzen exspirirten Kohlensäure (vor deren Absorption seitens der Kalilauge) gebildet werden konnte, wird dadurch bewiesen, dass die Rauchbildung, welche erfolgt, wenn grüne Blätter mit einer Phosphorkugel auf Platindrath in reinem Wasserstoffgase eingeschlossen, dem vollen Tages- oder directem Sonnenlichte ausgesetzt werden, alsogleich nach Einlass von Kalilauge unterbleibt. 4. Keimblätter von Kress- und Rettig-Pflänzchen, welche man im diffusen Tageslichte, durch dessen Intensität sie aber erwiesenermassen zur Kohlensäurezerlegung nicht befähigt werden, gezogen hat, sind in gleichen Entwickelungsstadien viel stärkereicher als die im Dunkeln gezogenen Schwesterpflanzen. 5. Bei Gaslicht können grüne Pflanzen die Kohlensäure nicht zerlegen — Keimblätter von Kresspflänzchen, welche bei Gaslicht cultivirt wurden, werden, rechtzeitig gesammelt, mit Jod ganz schwarz. Die hypocotylen Stengel der im Gaslichte gezogenen Pflänzchen zeigen keine Spur einer Vergeilung, ja sie sind im Gegentheile kürzer als bei gleich alten und bei annähernd gleicher Temperatur an einem südseitigen Fenster cultivirten. 6. Dass die Cotylen der im Lichte gezogenen Keimpflanzen der Kresse und des Rettigs stärkereicher sind als die der gleichzeitig bei gleicher Temperatur im Dunkeln gezogenen, ist offenbar durch die hemmende Wirkung des Lichtes auf die Zellwandbildung bedingt Bei den etiolirten Pflanzen wird das aus dem vorhandenen Oele gebildete Kohlenhydrat in der Regel alsbald ganz oder theilweise als Baustoff verwendet, bei den im Lichte gezogenen hingegen vorläufig als Stärke deponirt. 7. So schwaches Licht, welches noch keine Chlorophyllbildung veranlasst, bewirkt schon heliotropische Krümmung, Die Lichtintensität, unter deren andauernder Einwirkung sich Keimpflanzen auf Kosten ihrer Reservestoffe habituell normal entwickeln können, ist geringerer als die zur Zerlegung der Kohlensäure durch grüne Blätter erforderliche. (Wien. Anz. 1874. 47.)

F. Miescher, Das *Protamin*, eine neue organische Base aus den Samenfäden des Rheinlachses. Die Samenfäden des Rheinlachses besitzen eine höchst eigenthümliche, quantitativ sehr constante Zusammensetzung. Als Bestandtheile sind zu nennen: *Lecithin* (7,5 p. c.), *Cholesterin* (2,2 p. c.), Fett (4,5 p. c.), Eiweissstoffe (10,3 p. c.), sowie als Hauptbestandtheil (48,7 p. c.) *Nuclein*, eine sehr phosphorreiche (9,6 p. c. P), schwefelfreie albuminoïde Substanz von sauren Eigenschaften, für welche, nachdem schon mehrfach ähnliche Körper (aus den Kernen der Eiterzellen, aus Eidotter, aus Milch) im unreinen Zustande bekannt geworden, hier zum ersten Male die Möglichkeit einer Reindarstellung geboten wurde. Ueber diesen letztgenannten Körper gedenkt Vf. später genaue Mittheilungen zu machen. Das Nuclein ist nun aber im Samen nicht frei enthalten, sondern in einer unlöslichen salzartigen Verbindung mit einer organischen Base, dem *Protamin*. Vf. beschreibt verschiedene Methoden der Darstellung derselben und theilt Analysen mit, welche am besten für die Formel $C_9H_{20}N_5O_7(OH)$ stimmen (Ber. Chem. Ges. 7. 376.)

P. Schützenberger, Versuche über die *Verbrennung im thierischen Organismus*. (C. r. 78. 971.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Jannetaz, Ueber eine *natürliche wasserhaltige Kieselsäure*. Eine solche findet sich bei Nogent am Ufer der Marne. Sie verliert in trockner Luft ihr sämmtliches Wasser (33 p. c.) und nimmt dasselbe in feuchter atmosphärischer Luft wieder auf. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 21. 290.)

Pisani hat die Identität des *Turnerits* mit dem *Monazit* nachgewiesen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] 21. 242.)

P. Truchot, Ueber das *Vorkommen von Lithium* in dem Boden der Limagne und in den Mineralwässern der Auvergne. In dem genannten Boden fand Vf. zwischen 31 u. 131 Mgrm. kohlens. Lithium in 100 Grm. Erde. Eine Probe dieses Bodens, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, liess ohne besondere Vorbereitung sehr deutlich die rothe Linie Sia im Spectroskope erkennen. Ferner wurde in verschiedenen Mineralwässern der Auvergne Chlorlithium in Mengen von 8—35 Mgrm. per Liter aufgefunden. C. r. 78. 1022.)

de Gouvenain, Ueber das Vorkommen von *Zinn*, *Kobalt und verschiedenen anderen Substanzen in den Kaolinen* des Departements Allier. (C. r. 78. 1032.)

F. Wibel, Ueber *Guanovulit*, ein neues Mineral in den Vogeleiern des Peru-Guanos. In einer im Peru-Guano gefundenen eigenthümlichen Concretion, welche Vf. als ein zerdrücktes Fragment eines Vogeleies erkannte, fand er schöne, gelblich weisse, seiden- bis atlasglänzende blättrige Krystalle von der Härte 2 und dem spec. Gew. 2,33—2,65 bei 15°, aus deren Analyse er die Formel $K_7(H_4N)_2H_3(8O_4)_6 + 4aq$, oder aufgelöst $(H_4N)_2SO_4 + Na_2SO_4 + 3KHSO_4 + 4aq$ ableitet. (Ber. Chem. Ges. 7. 392.)

Campani und **Giannetti**, *Mechanische und chemische Analyse des Subapenninentuffs*, welcher die obere Schicht der italienischen Tertiärformation bildet. (Ber. Chem. Ges. 7. 360.)

7. Analytische Chemie.

Crolas, *Prüfung des durch Wasserstoff reducirten Eisens auf Schwefel.* Hierzu darf man weder Schwefelsäure noch Salzsäure verwenden. Erstere giebt bekanntlich, namentlich wenn sie concentrirt ist, mit Eisen leicht schweflige Säure, welche sich dann mit dem gleichzeitig sich entwickelnden Wasserstoffe umsetzt und theilweise in Schwefelwasserstoff übergeht; letztere dagegen enthält sehr oft schweflige Säure u. giebt deshalb zur gleichen Täuschung Veranlassung. Vf. empfiehlt Oxalsäure. (C. r. 78. 977.)

P. Truchot, Ueber die *Bestimmung des Lithions* mittels des Spektroskops. Vf. stellt sich Normallösungen von Chlorlithium her, welche im Liter 5, 10, 15 etc. bis 40 Mgrm. enthalten. Ein feiner Platindrath wird an seinem Ende spiralig zusammengerollt, so dass er einen kleinen Hohlcylinder bildet, welcher, in eine Flüssigkeit getaucht, Tropfen von immer gleicher Grösse heraushebt. Der so präparirte Drath wird in die Flamme des Spektroskopes gebracht, und aus der Intensität und Dauer der rothen Lithionlinie im Vergleiche mit den durch die Normallösung erzeugten schliesst dann Vf. auf den Procentgehalt der Flüssigkeit. Wenn man das Lithion in einem Boden oder in einer Asche bestimmen will, so behandelt man ein bestimmtes Gewicht davon mit Salzsäure oder Königswasser und verdünnt das Filtrat auf 1 Liter. Mehr wie 40 Grm. Chlorlithium dürfen die Lösungen nicht enthalten, da sonst die Linie zu intensiv wird und eine Vergleichung nicht mehr gestattet. (C. r. 78. 1022.)

R. Godeffroy, *Antimonchlorid als Reagens für Cäsiumsalze.* Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Cäsiumsalzes mit einer Lösung von Antimonchlorid in conc. Chlorwasserstoffsäure, so entsteht sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet. Die Lösungen der übrigen Alkalimetalle geben, auf gleiche Weise behandelt, durchaus keine Fällung. Dieser Niederschlag lässt sich auf einem Filter sammeln, mit conc. Salzsäure auswaschen und in stark verdünnter Salzsäure wieder auflösen. Aus letzterer Lösung erhält man durch Eindampfen deutlich ausgebildete, harte, luftbeständige Krystalle, welche dem hexagonalen Systeme angehören. Durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Salzsäure und Krystallisiren können diese Krystalle vollkommen rein erhalten werden. Die quantitative Analyse derselben ergab im Mittel von 5 beinahe übereinstimmenden Versuchen: 33,419 p. c. Chlor, 30,531 p. c. Antimon, wonach sich die Formel $SbCl_3CsCl$ berechnet. Dieses Antimonchlorid-Chlorcäsium wird beim Erhitzen zersetzt, ebenso beim Behandeln mit Wasser. In verdünnten Säuren jedoch ist dasselbe vollständig löslich. Eine ähnliche Reaction haben J. P. Cʜᴀʀᴘʟᴇs und F. Sᴛᴏʟʙᴀ in *Cäsiumsalzlösungen mit Zinnchlorid* beobachtet; nur ist dabei zu berücksichtigen, dass die Rubidiumsalze mit Zinnchlorid einen in Salzsäure, wenn auch nicht ganz unlöslichen, so doch schwer löslichen Niederschlag erzeugen und ferner, dass die Anwesenheit von Ammoniak in der Flüssigkeit eine Verunreinigung des Cäsiumzinnchlorides mit Ammoniumzinnchlorid bedingt. Bei der Reaction mit Antimonchlorid jedoch hindert weder die Anwesenheit von Ammoniak, noch die von Rubidiumsalzen, da beide ein in conc. Salzsäure leicht lösliches Doppelsalz geben; man hat nur darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit stark sauer sei, damit nicht Antimonoxychlorid herausfalle, welches aber nach Zusatz von Salzsäure sofort verschwinden würde. In wie weit sich diese Reaction auch auf die Gewinnung der Cäsiumsalze aus Salzgemengen ausdehnen liesse, müssen erst die von dem Vf. eingeleiteten Untersuchungen ergeben. (Ber. Chem. Ges. 7. 375.)

H. Marié-Davy, Ueber die *Bestimmung des Kalkes* in meteorischen Wässern. Vf. fällt den Kalk mit überschüssiger titrirter Oxalsäurelösung, filtrirt und bestimmt den Rest der Oxalsäure in der Lösung mit Chamäleon. (C. r. 78. 978.)

J. Macagno, Ueber eine neue Methode zur *volumetrischen Bestimmung des Traubenzuckers.* Dieselbe beruht darauf, dass aus einer Sublimatlösung von bekanntem Gehalte durch schwaches Erwärmen mit Traubenzucker in neutraler oder schwach saurer Lösung ein entsprechender Theil des Sublimates zu Calomel reducirt und abgeschieden wird, während man in der rückständigen Lösung das noch vorhandene Sublimat durch Jodkalium titriren kann. (Ber. Chem. Ges. 7. 359.)

Dragendorff, Ueber *Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere.* (Arch. Pharm. [3] 4. 293; s. Kᴜʙɪᴄᴋɪ, C.-Bl. 1873. 826.)

H. Vohl, Ueber die Anwendung alkalischer Silberlösungen zum *Nachweise organischer Stoffe* im Allgemeinen und das *Finkelnburg'sche Reagens* auf Gallen- und Harnfarbstoff insbesondere. (Arch. Pharm. [3] **4**. 324.)

Ern. Schmidt, Ueber die *Bestimmung der Gerbsäure*. Die vom Vf. angegebene Methode besteht in der Ausfällung der Gerbsäure durch Bleizuckerlösung und Absorption durch Thierkohle. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 256.)

J. Macagno, Methode zur *Bestimmung des Gerbstoffes* mittels Quecksilbernitrat. (Ber. Chem. Ges. **7**. 360.)

M. Prud'homme, *Bestimmung der Gerbsäure*. Versetzt man eine Lösung, welche Gerbsäure und einen Anilinfarbstoff (am besten Anilingrün), enthält, mit Chlorkalklösung, so wird zuerst die Gerbsäure zerstört, und die Flüssigkeit behält eine grüne Farbe, so lange sie noch unzersetzte Gerbsäure enthält. Die fremden Bestandtheile der käuflichen Gerbsäure verhalten sich ganz ähnlich und verbrauchen, wie Vf. sich durch Analysen der verschiedenartigsten Gerbstoffe überzeugte, fast dieselbe Menge Chlorkalk, wie Gerbsäure; reine Gerbsäure und käufliche Säuren erfordern folglich zur Oxydation dieselbe Menge Chlor. Auf diese Beobachtung gestützt, hat nun Vf. eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure gegründet. Einerseits bestimmt er den Totalverbrauch an auf reine Gerbsäure titrirter Chlorkalklösung, und andererseits fällt er eine Lösung von Methylgrün von bekanntem Gehalte mit der zu untersuchenden Gerbsäure, filtrirt die Verbindung von Gerbsäure und Methylgrün ab und bestimmt die Chlorkalkmenge, welche die filtrirte Flüssigkeit erfordert. Da die fremden Bestandtheile der Gerbsäure nicht durch Methylgrün niedergeschlagen werden, und, wie oben angeführt, die Gerbsäure und Verunreinigungen dieselbe Chlorkalkmenge verbrauchen, so repräsentirt die Differenz der beiden Zahlen den Gehalt der zu untersuchenden Gerbsäure in reiner Säure. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 169; Ber. Chem. Ges. **7**. 269.)

E. Grassi, Methode zur directen *Bestimmung des Weinfarbstoffes (Oenocyanin)*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 359.)

C. Schneider, Mittheilungen über *Untersuchungen von Trinkwasser* in Sprottau. (Arch. Pharm. [3] **4**. 330.)

Neue thermische Untersuchungen über die Cyanreihe,

von

BERTHELOT.

Vf. hat bereits früher (C.-Bl. 1873, 684) gezeigt, dass bei der Bildung des gelösten Cyanquecksilbers aus verdünnter Cyanwasserstoffsäure viel mehr Wärme entwickelt wird, als bei der Bildung der alkalischen Cyanüre:

CyH (verdünnt)	+ KO (verdünnt)	= CyK (gelöst)	+ 2,96 Cal.
CyH „	+ HgO gefällt	= CyHg „	+15,48 „

Diese letztere Zahl, welche selbst die Wärmetönung bei der Einwirkung von Kali auf Chlorwasserstoffsäure (+13,6) übertrifft, liefert eine Erklärung dafür, dass das Quecksilberoxyd direct das Kali in verdünnten Lösungen von Cyankalium verdrängt. Da bei der Bildung des Quecksilberchlorids aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure weniger Wärme (+9,46) entwickelt wird als bei der des Cyanids, so folgt, dass die verdünnte Cyanwasserstoffsäure in einer Lösung von Quecksilberchlorid die verdünnte Chlorwasserstoffsäure verdrängen muss, was in der That der Fall ist. Diese Reaction steht im Gegensatz zu der der gasförmigen oder sehr conc. Chlorwasserstoffsäure auf Quecksilbercyanid, was sich daraus erklärt, dass die Chlorwasserstoffsäure beim Verdünnen durch Bildung eines bestimmten Hydrates an Energie verliert (vgl. die früheren Untersuchungen des Vfs.). Vf. theilt nun die Resultate der Untersuchungen mit, welche er angestellt hat, um die Wärmetönung bei der Bildung von Doppelcyanüren zu bestimmen, welche Vorgänge eine ganz besondere Beachtung verdienen.

Kaliumquecksilbercyanid, HgCy, KCy. Dieses Doppelsalz zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass es in Lösungen nicht blos besteht, sondern in ganz unzweifel-

hafter Weise auch entsteht. Denn beim Mischen seiner beiden Componenten wird eine beträchtliche Quantität Wärme entwickelt:

HgCy (1 Aeq. = 16 Lit.) + KCy (1 Aeq. = 4 Lit.) +5,8.

Diese Wärmemenge entspricht ungefähr zwei Drittheilen derjenigen Menge, welche bei Verbindung der beiden festen Salze frei wird. Man berechnet letztere mit Hülfe der folgenden Daten:

KCy	beim Lösen in seinem 40fachen Gewicht Wasser							—2,96
HgCy	„	„	„	„	„	„	„	—1,50
KCy, HgCy	„	„	„	„	„	„	„	—6,96.

Hieraus ergiebt sich für die Reaction

HgCy (trocken) + KCy (trocken) = HgCy, KCy (trocken) entw. +8,3.

eine sehr beträchtliche Wärmemenge, welche selbst die bei der Bildung vieler Metallsalze aus wasserfreien Säuren und Basen entwickelte übertrifft. Gleichwohl wird das gelöste Doppelcyanid sofort durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Trennung der beiden Componenten zersetzt, indem sich Quecksilbercyanid u. Chlorkalium bilden.

Silberkaliumcyanid, AgCy, KCy. Dieses Salz, welches in der Galvanoplastik eine ausgedehnte Anwendung findet, verhält sich dem vorigen ziemlich analog. Es entsteht direct durch Einwirkung von gelöstem Cyankalium auf gefälltes Cyansilber, welches unter Entwickelung von Wärme in Lösung geht:

KCy (1 Aeq. = 4 Lit.) + AgCy + Wasser (20 Lit.) entwickelt + 5,6.

Für die Lösung des Doppelsalzes fand Vf:

AgCy, KCy fest (1 Thl. + 40 Thle. Wasser) — 8,55.

Hieraus leitet sich unter Berücksichtigung der Lösungswärme des Cyankaliums folgende Gleichung ab:

AgCy (gefällt) + KCy (trocken) = AgCy, KCy (trocken) entw. +11,2.

Das gelöste Doppelsalz wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Entstehung von Chlorkalium und freier Cyanwasserstoffsäure unmittelbar zersetzt, wie aus den thermischen Bestimmungen hervorgeht. Es entsteht zu gleicher Zeit ein Niederschlag von Chlorsilber, gemischt mit einer beträchtlichen Menge von Cyansilber. Dies ist leicht erklärlich, da die Wärmetönung bei der Bildung der beiden Salze aus verdünnten Säuren und gefälltem Silberoxyd nahezu die gleiche ist (+20,9).

Indess muss dieses Doppelsalz doch als eine innigere Verbindung angesehen werden, als die gewöhnlichen Doppelsalze. Verdünnte Essigsäure nämlich scheidet das Cyansilber nur sehr unvollkommen ab, wobei sich nur +1,7 Cal. anstatt +4,8 Cal. entwickeln, welcher letztere Werth einer totalen Zersetzung entsprechen würde. Weinsäure giebt ähnliche Resultate. Es scheint hiernach, dass die Lösungen eine schon von Meillet erwähnte Argentocyanwasserstoffsäure enthalten, welche bei Gegenwart von Wasser und einer anderen Säure, unter Entstehung eines Gleichgewichtszustandes eine partielle Zersetzung erleidet.

Kaliumeisencyanür. Dieses Salz ist durch eine weit grössere Beständigkeit charakterisirt. Obgleich das Studium der Wärmetönung bei seiner Entstehung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, weil es sich nicht direct aus seinen Componenten darstellen lässt, theilt Vf. die Resultate seiner Untersuchungen dennoch mit, ohne die Unvollkommenheit derselben zu verkennen. Er hat zuerst die Lösungswärme des trockenen und des wasserhaltigen Salzes bestimmt, bei jenem für 50, bei diesem für 40 Thle. Wasser. Bei 11° wurden gefunden:

Cy_3FeK_2, 3HO	(211,2 Grm.) absorbirt beim Lösen							—8,46
Cy_3FeK_2 (trocken)	„	„	„	„				—5,98.

Hieraus folgt, dass durch Verbindung des trockenen Salzes mit Wasser

Cy_3FeK_2 + 3HO (fest) = Cy_3FeK_2, 3HO (krystallisirt) +0,34,

also +0,11 für jedes HO entwickelt werden, eine sehr geringe Wärmetönung, welche der bei der Bildung der Acetate des Kalkes auftretenden entspricht. (C.-Bl. 1873. 606.)

Die Wärmetönung bei der Neutralisation der *Ferrocyanwasserstoffsäure* durch Basen ist nicht leicht auf directem Wege zu messen, wegen der Schwierigkeit, die freie Säure in hinreichend reinem Zustande zu erhalten. Vf. hat diesen Zweck auf indirectem Wege zu erreichen versucht, indem er die Säure aus ihren Salzen durch kräftige Säuren verdrängte. Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanür (Cy_3FeK_2 = 4 Lit.) mit verdünnter Salzsäure (1 Aeq. = 2 Lit.) beobachtet man durchaus keine Temperaturveränderung, sei es, weil hierbei keine Reaction eintritt, sei es, dass die beiden Säuren gegen Kali die gleiche Wärmetönung besitzen, in welchem Falle sie sich dann innerhalb der Flüssigkeit in die Base theilen können. Der letztere Fall scheint dem Vf. der wahrscheinlichere zu sein. Denn wenn man das Ferrocyanür mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, so bebachtet man in der That eine progressive Theilung und eine Verdrängung, welche bei Gegenwart einer sehr grossen Menge von Schwefelsäure total zu werden strebt. Unter den verschiedenen Versuchen, welche Vf. ausgeführt hat, citirt er nur die folgenden:

Cy_3FeK_2 (6 Lit.) + SO_4H (1 Aeq. = 2 Lit.) entwickelt +1,107
" " + $2SO_4H$ " " " +0,181.

Fährt man in dieser Weise mit dem Zusatze von Schwefelsäure fort, so tritt nachher eine Absorption von Wärme ein wegen der Entstehung von Disulphat. Fügt man gleich mit einem Male einen grossen Ueberschuss von Säure hinzu, so erhält man:

Cy_3FeK_2 (4 Lit.) + $10SO_4H$ (1 Aeq, = 2 Lit.) +0,966.

Diese Erscheinungen sind vergleichbar mit der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Chlorüre, obgleich die Zahlenwerthe ein wenig abweichen. Sie lassen ebenso wie diese eine progressive Theilung der Base zwischen den beiden Säuren erkennen. Nimmt man an, dass $10SO_4H$ hinreichen, um fast die ganze Menge des Kaliumeisencyanürs zu zersetzen (ähnlich wie bei den Chlorüren, Nitraten u. s. w.), so kann man die Wärmemenge X berechnen, die bei der Einwirkung von gelöster Ferrocyanwasserstoffsäure auf verdünnte Kalilösung entwickelt wird. Denn da 15,7 der bei der Reaction von Schwefelsäure auf Kali, —1,75 der bei der Einwirkung von $4SO_4H$ (verdünnt) auf SO_4K (gelöst) auftrenden Wärmetönung entspricht, so hat man die in Frage stehende Reaction:

$^1/_2(Cy_3FeH_2$=4 Lit.)+KO (1 Aeq.=2 L.) entw.: X=15,71—1,75—$^1/_2$(0,97)=13,5.

Diese Zahl ist fast dieselbe, wie diejenige, welche die Wärmetönung bei der Vereinigung von Chlorwasserstoffsäure und von Salpetersäure mit Kali ausdrückt (13,6), woraus folgt, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure den genannten beiden Säuren vergleichbar ist. In der That ist bekannt, dass sie die Kohlensäure und die Essigsäure verdrängt. Das Ausbleiben einer thermischen Reaction zwischen Chlorwasserstoffsäure und gelöstem Ferrocyankalium stimmt hiermit überein.

Leicht gelangt man hiernach zur Bildung des Berliner Blau. Vf. hat gefunden*)

$^1/_2(Cy_3FeK_2$=4 Lit.)+SO_4fe (1 Aeq.=2 Lit.)=$^1/_2$(Cy_3Fefe_2) gefällt +SO_4K entw. + 2,54 bis 2,78.

Die Wärmeentwickelung nimmt mit der Zeit etwas zu, was bei der Entstehung amorpher Niederschläge häufig eintritt. Ferner ergab sich

$^1/_2(Cy_3FeK_2$=4 Lit.)+NO_6fe(1 Aeq.=2 Lit.)=$^1/_2$(Cy_3Fefe_2)+NO_6K entw. +0,725.

Nach dem mit schwefels. Eisenoxyd erhaltenen Resultate wird durch Substitution des Kalis für Eisenoxyd (KO für feO) im Berliner Blau +7,2 Wärme entwickelt;

---

*) fe = $\frac{2}{3}$Fe = 18,7; $\frac{2}{3}Fe_2O_3$ = feO.

nach dem mit dem salpeters. Salze erhaltenen Resultate ergiebt sich ganz übereinstimmend + 7,2.

Nimmt man an, dass bei der Bildung von Kaliumeisencyanür

Cy_3FeH_2 (verdünnt) + 2KO (verdünnt) entwickelt wird $13,5 \times 2 = 27,0$,

so folgt, dass bei der Bildung des Berliner Blaus aus derselben Säure und gefälltem Eisenoxyd

Cy_3FeH_2 (verdünnt) + 2feO (gefällt) entwickelt wird $6,3 \times 2 = 12,6$.

Der Werth 6,3 differirt von dem anderen 5,7, welcher der Verbindung von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure mit Eisenoxyd entspricht, nur unbedeutend, was ein neuer Beweis für die Analogie der Ferrocyanwasserstoffsäure mit den Mineralsäuren ist. Weil aber der erstere Werth grösser ist, als der letztere, so wird es erklärlich, weshalb verdünnte Chlorwasserstoffsäure des Berliner Blau nicht zersetzt.

Die Cyanwasserstoffsäure, eine der schwächsten Säuren, die es giebt, bildet, wie aus dem Obigen hervorgeht, durch Verbindung mit Eisencyanür eine kräftige Säure, welche in ihrem ganzen Verhalten mit der Salpetersäure, der Essigsäure und der Chlorwasserstoffsäure zu vergleichen ist. Dies ist ein neuer Beweis dafür, dass die Eigenschaften der bestcharakterisirten Säuren nicht von ihrem Sauerstoffgehalte abhängig sind.

Es erübrigt noch, die Wärmetönung bei der Bildung des Kaliumcyanürs selbst zu messen. Vf. fand Folgendes:

SO_4Fe(1 Aeq.=2 Lit.) + $2SO_4fe$(1 Aeq.=2 Lit.) + 6KO(1 Aeq.=2 Lit.) entw. +23,2.

Setzt man diesem Gemenge 3CyH (1 Aeq. = 4 Lit.) zu, so beobachtet man eine neue Wärmeentwickelung von + 39,3, welche der Bildung des Ferrocyanürs aus Cyanwasserstoffsäure und den beiden Oxyden entspricht:

3CyH (gelöst) + 2KO (gelöst) + FeO (gefällt) = Cy_3FeK_2 (gelöst) entw. +39,3.

Zur Controle setzte Vf. der Flüssigkeit 3HCl (1 Aeq. = 2 Lit.) hinzu, wodurch + 25,0 Cal. entwickelt wurden, unter Entstehung eines beträchtlichen Niederschlages von Berliner Blau. Die Wärmeentwickelung variirt während dieser Fällung von +23 bis +25. Im Ganzen musste die Chlorwasserstoffsäure die folgenden Reactionen hervorbringen:

HCl (verdünnt)	+ KO (verdünnt)	= KCl (verdünnt)	+ 13,6	+ 26,4.
2HCl „	+ 2feO (gefällt)	= 2feCl „	+ 11,4	
2feCl „	+ Cy_3FeK_2 (gelöst)	= Cy_3Fefe + 2KCl (verd.)	+ 1,4	

Die Uebereinstimmung ist zwar nicht vollständig, aber doch so gross, als man bei den Versuchen dieser Art immer nur erwarten kann. Vf. schliesst ferner hieraus:

3CyH (verd.) + FeO (gefällt) + 2feO (gefällt) = Cy_3Fefe_2 (gefällt) entw. +24,9
3CyH (verd.) + FeO (gefällt) = Cy_3FeH_2 (gelöst) +12,3

Diese Werthe wurden dadurch verificirt, dass man Berliner Blau direct aus Cyankalium und den beiden Sulphaten darstellte.

3 CyK (1 Aeq. = 2 Lit.) + SO_4Fe (1 Aeq. = 2 Lit.) + $2SO_4fe$ (1 Aeq = 2 Lit.
= Cy_3Fefe_2 (gefällt) + 3 SO_4K (verdünnt) entwickelt 37,5.

Da die Differenz zwischen der Wärmetönung bei der Bildung des alkalischen Sulphates und der der Eisensulphate aus den Oxyden 12,5 + 11,4 − 47,1 = −23,2, und die Wärmetönung bei der Bildung von 3 CyK aus Kali = +8,9 ist, so lässt sich hieraus die bei der Bildung des Berliner Blaus aus Cyanwasserstoffsäure auftretende Wärmetönung wie folgt, berechnen:

3CyH (verd.) + FeO + 2feO = Cy_3Fefe_2 entw. +37,5+8,9−23,2= +23,2,

ein Werth, welcher mit +24,9 hinreichend genau übereinstimmt, den Vf. indess für etwas weniger genau hält.

Aus diesen Resultaten lassen sich noch einige allgemeine Schlussfolgerungen

ziehen. Die erste bezieht sich auf die bei der Bildung des Ferrocyanürs aus Cyanwasserstoffsäure oder Cyankalium entwickelte Wärme:

3CyH (gelöst) + 3KO (verdünnt) entwickelt	+ 8,7
3CyH (gelöst) + 2KO (verdünnt) + FeO (gefällt) entw.	+39,3.

Man sieht, dass durch die Substitution von Eisenoxydul für Kali, unter Bildung von Ferrocyanür, eine beträchtliche Wärmemenge frei wird, nämlich +30,6, während ein Aequivalent Eisenoxydul bei der Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure

3CyH (gelöst) + FeO (gefällt) entwickelt . +12,3,

also eine Wärmemenge, welche grösser ist, als die durch Verbindung von 3KO mit 3CyH frei werdende. Hier verlaufen zwei Reactionen gleichzeitig, nämlich zuerst die Verbindung von 3 Mol. Cyanwasserstoffsäure zu einem dreifach condensirten Typus und dann die Verbindung des Eisenoxyduls, welches in die Constitution dieses neuen Typus, Cy_3FeH_2, eintritt. Diese Vereinigung mehrerer Effecte erklärt die hier durch grössere Wärmeentwickelung sich kundgebende, anscheinend grössere Affinität des Eisenoxyduls im Vergleiche mit dem Kali gegenüber der Cyanwasserstoffsäure, ein Verhalten, welches von dem der genannten Basen zu den verdünnten Oxysäuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure etc. abweicht.

Könnte man nicht vielleicht auch ähnliche Vorgänge annehmen, um zu erklären, dass auch die Oxyde des Silbers und des Quecksilbers bei der Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure mehr Wärme entwickeln als das Kali? Mit einem Worte, es lässt sich fragen, ob das Cyanquecksilber und das Cyansilber wirklich durch die einfachen Formeln CyAg und CyHg, welche denen des Cyankaliums und der Cyanwasserstoffsäure CyK und CyH entsprechen, auszudrücken sind, oder ob man nicht vielmehr auch diese Verbindungen auf einen condensirten Typus, z. B. Cy_2Hg_2 und Cy_2Ag_2 zu beziehen hat. Für die letztere Anschauung spricht die Wärmeentwickelung bei der Verbindung dieser Cyanüre mit Cyankalium zu Doppelcyanüren Cy_2HgK und Cy_2AgK, selbst in verdünnter Lösung; denn diese würde das Resultat des Ueberganges eines einfachen Typus (Cyankalium) in den condensirten Typus der Doppelcyanüre sein:

$$Cy_2Hg_2 + 2\,CyK = 2\,Cy_2HgK,$$
$$Cy_2Ag_2 + 2\,CyK = 2\,Cy_2AgK.$$

Die Cyanwasserstoffsäure ist übrigens nicht die einzige Säure, welche eine Umkehrung der gewöhnlichen Affinitäten und der thermischen Erscheinungen zwischen den alkalischen und den metallischen Basen zeigt. Auch der Schwefelwasserstoff zeigt ein gleiches Verhalten, worauf Vf. später zurückkommen wird.

Wie dem aber auch sein mag, es ist durch den Versuch bewiesen, dass die Metalloxyde bei der Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure mehr Wärme entwickeln als die alkalischen Basen, und hieraus erklärt es sich, warum diese durch jene verdrängt werden. Die Thermochemie giebt auch Aufschluss über die Constitution complexer Cyanüre, einer neuen Art molecularer Typen, welche sowohl durch ihre Energie gegenüber den Basen, als auch durch die Stabilität der dadurch entstehenden Salze im primären Typus die Cyanwasserstoffsäure, durch deren Condensation sie entstehen, übertreffen. Die Cyanwasserstoffsäure ihrerseits ist dadurch ausgezeichnet, dass sie bei ihrer Entstehung aus den Elementen Wärme (=14,1 Cal.) absorbirt, d. h. dass bei ihrer Bildung ein Ueberschuss von Energie zur Anhäufung gelangt, wodurch sie besonders geeignet wird zu successiven Verbindungen und zu molecularen Condensationen. (C. r. 78 1085.)

Wärmetönung bei der Bildung der Cyanverbindungen aus den Elementen,

von

BERTHELOT.

Vf. stellt die hierauf bezüglichen Resultate nochmals zusammen, nicht um die früher erhaltenen Versuchsresultate (C. Bl. 1871. 562) zu rectificiren, sondern nur um dieselben auf Grund einiger seitdem gewonnenen neuen Thatsachen, wie z. B. der Verbrennungswärme der Ameisensäure und der Bildungswärme des Ammoniaks, umzurechnen. Hierbei werden folgende Angaben zu Grunde gelegt:

C_2 (Diamant) + H_2 + O_4 = $C_2H_2O_4$ (Ameisensäure) . +93 (BERTHELOT);
N + H_3 = NH_3 (verdünnt) +35,1 (THOMSEN);
NH_3 (verd.) + HCl (verd.) = NH_3HCl (gelöst) +12,45 (BERTHELOT).

Tabelle über die Wärmetönung bei der Bildung der Cyanverbindungen.

$C_2+N=C_2N$	− 41	Cyan.
C_2N+O_4 (Verbrennung, DULONG)	+135	
$C_2+N+H=C_2NH$ Gas: −14,1; flüssig −8,4; gelöst	− 8,0	Cyanwasserstoffsäure.
Cy + H = CyH Gas	+ 27,3	
C_2NH Gas + O_4 (Verbrennung)	+142,6	
$C_2H_2O_4, NH_3$ (fest) = C_2HN (flüssig) + $2H_2O_2$	− 13,1	
$C_2+N+K=C_2NK$ (fest)	+ 41,5	Cyankalium.
Cy + K = CyK	+ 82	
$C_2+N_2+H_4=C_2NH,NH_3$ (fest)	+ 32,5	Cyanammonium.
CyH Gas + NH_3 Gas = CyH,NH_3 (fest)	+ 20,5	
$C_2+N+Hg=CyHg$ (fest)	− 13,7	Cyanquecksilb.
Cy + Hg = CyHg (fest)	+ 27,4	
$2C_2+2N+Hg+K=HgCy,KCy$ (fest)	+ 46,1	
$3C_2+3N+Fe+K_2+C_6N_3FeK_2$ (fest). 36,4×3 oder	+109,1	Kaliumeisencyanür.
$Cy_3+Fe+K_2=Cy_3FeK_2$ 77,4×3 oder	+232,1	
$2CyK+C_2+N+Fe=Cy_3FeK_2$	+ 26,1	
$C_2+N+K+O_2=C_2NKO_2$ (fest)	+114,6	Cyans. Kali.
$CyK+O_2=CyKO_2$ (fest)	+ 73,1	
$C_2+N+Cl=C_2NCl$ Gas . . . −23,1; flüssig	− 14,3	Chlorcyan.
Cy + Cl = CyCl Gas	+ 17,9	
C_2+N+J (fest) = C_2NJ (fest)	− 23,3	Jodcyan.
Cy + J (fest) = CyJ (fest) . . . . +17,7; Alles gasförmig	+ 13	

(C. r. 78. 1092.)

Technische Notizen.

Ueber die Bestandtheile des sogen. Goldlackes für Leder, nach R. BÖTTGER. Dieser Lack, womit man dem Leder durch blosses Ueberstreichen mittels eines breiten Pinsels einen Goldkäferglanz ähnlichen Lüster ertheilen kann, besteht nach des Vf's. Untersuchungen aus nichts Anderem, als aus einer etwas conc. Auflösung von sogen. Fuchsin in einer alkoholischen Lösung von Schellack. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/1873. 17.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 21. **Chemisches** 27. Mai 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Studien u. Untersuchungen über die Sulphide: 2. Sulphide der schweren Metalle, von Berthelot. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Th. Reye spricht noch einmal seine Bedenken gegen die Zöllner'sche *Erklärung der Sonnenflecke und Protuberanzen* aus. (Pogg. Ann. **151**. 166.)

D. Howard, Ueber die optischen Eigenschaften einiger Modificationen der *Cinchonaalkaloide*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 1177.)

C. Lea, Ueber den *Einfluss der Farbe des Lichtes* auf die reducirende Wirkung desselben. (Sill. Amer. Journ. [3] **7**. 200.)

A. Mousson, Bemerkungen über die Einrichtung eines *Dispersionsapparates*. (Pogg. Ann. **151**. 137.)

J. C. Maxwell, Ueber *Doppelbrechung* in einer bewegten Flüssigkeit. (Pogg. Ann. **151**. 151.)

J. L. Soret, Ueber ein *Spektroskop mit fluorescirendem Ocular*, zur Beobachtung des ultravioletten Theiles des Spectrums. (Arch. sc. phys. et nat. **49**. 338.)

C. Clamond, Ueber eine neue *thermoelektrische Säule*. (C. r. **78**. 1120.)

E. O. Erdmann, Ein *japanisches Spielzeug*. (Pogg. Ann. **151**. 148.)

J. A. Norblad, Ueber einige Apparate zur Herstellung *constanter und lange dauernder Gasströme*, und einen *Heber mit constanter Ausströmungsgeschwindigkeit*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 479.)

3. Anorganische Chemie.

R. Böttger, Verhalten der *Schwefelkohlenstoffdämpfe zu Ammoniakgas*, als *Vorlesungsversuch*. Bringt man in einem geräumigen, mehrere Liter fassenden Glasballon zu einigen (2—3) Grm. starker Aetzammoniakflüssigkeit ungefähr 15—20 Tropfen Schwefelkohlenstoff, so sieht man nach Verlauf weniger Minuten den ganzen inneren Raum des Ballons sich mit weissen Dämpfen erfüllen, die in wenigen Viertelstunden so zunehmen, dass man dann nicht mehr durch sie hindurch zu sehen vermag. Bleibt der Ballon verschlossen, so erhalten sich die Dämpfe darin ungeschwächt nicht selten Tage lang und dürften dieselben für optische Zwecke ein gar nicht zu unterschätzendes Material abgeben. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/1873. 11.)

E. Berglund, Ueber die *Doppelsalze der schwefligen Säure*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 469.)

Blondlot, Ueber den *schwarzen Phosphor*. Vf. kommt mit Bezugnahme auf die Arbeit von Ritter (C.-Bl. 1874. 116) nochmals auf seine früheren Untersuchungen (C.-Bl. 1870. 309) zurück, und theilt dann Beobachtungen über die Einwirkung des Arsens auf den Phosphor mit. Er hat Normalphosphor mit verschiedenen Mengen arseniger Säure destillirt und den Versuch sehr oft wiederholt; immer aber blieb der geschmolzene Phosphor nach dem Erkalten weiss. (C. r. **78**. 1130.)

P. Thenard macht hierzu eine Bemerkung. (C. r. **78**. 1131.)

R. Böttger, Ueber das merkwürdige Verhalten gewöhnlichen *Phosphors zu verschie-*

denen Metalllösungen. Der Phosphor, obwohl der Classe der Metalloide angehörend und als vollkommener Nichtleiter der Elektricität bekannt, zeigt in seinem Verhalten zu gewissen Metallsalzsolutionen ein so ausserordentlich starkes Reductionsvermögen, dass man versucht werden möchte, ihn zu den Elektricitätsleitern zu rechnen, begabt mit Eigenschaften, die man, wie z. B. beim Zink und Eisen, nur bei stark elektropositiven Metallen zu finden gewohnt ist. Legt man z. B. ein Stück wohlgereinigten Phosphor (durch Behandlung mit einer schwach erwärmten mit etwas conc. Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppeltchromsaurem Kali erhalten) in eine Auflösung von Chlorgold, so überzieht sich seine ganze Oberfläche in kurzer Zeit mit einer rein metallisch glänzenden, nicht selten liniendicken Schicht Goldes. In einer conc. Lösung von schwefels. Kupferoxyd umkleidet er sich, wie bekannt, mit einer krystallinischen Schicht reinsten metallischen Kupfers. Aus einer Palladiumchlorürlösung fällt er nach und nach alles Metall in Gestalt von Palladiumschwarz. In Silbersalzsolutionen scheidet sich schwarzes Phosphorsilber aus. Platin-, Uran-, Nickel-, Eisen-, Zink-, Cadmium- und Kobaltsalze werden nicht durch Phosphor bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur zersetzt. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1872/1873. 14.)

C. N. Pahl, Ueber *pyrophosphors. Salze.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 478.)

G. Gustavson, Ueber *Jodkohlenstoff.* (C. r. **78.** 1126; C.-Bl. 1874. 259.)

R. Böttger, Ueber das schon früher von Marx beobachtete Verhalten des *Wismuths* bei seinem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand. Das Wismuth, welches sich durch seine leichte Krystallisirbarkeit und sein blätteriges Gefüge auszeichnet und wahrscheinlich auch dadurch zu einem so wirksamen thermoelektrischen Erreger wird, besitzt nämlich in einem hohen Grade die Eigenschaft, während des Erstarrens oder Krystallisirens einen grösseren Raum als im flüssigen Zustande einzunehmen und mit einer starken Gewalt sich auszudehnen. Es behält diese Eigenschaft selbst in Verbindung mit anderen Metallen bei und theilt sie verschiedenen Legirungen, z. B. dem sogen. Rose'schen leichtflüssigen Metalle (aus 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Blei und 1 Thl. Zinn bestehend) in einem höheren oder geringeren Grade, unter eigenthümlichen, für jede Art der Zusammensetzung bestimmten Modificationen mit; in dieser Beziehung ist dieses Metall sonach dem Wasser ganz ähnlich, welches bekanntlich bei ca. 4° C. seine grösste Dichtigkeit erlangt und von da aufwärts wie abwärts sich ausdehnt. Diese auffallende Erscheinung des Wismuths kann man durch verschiedene leicht anzustellende belehrende Versuche bewahrheiten. Taucht man z. B. eine lange Glasröhre in einen Tiegel, worin Wismuth oder die Rose'sche Metalllegirung in dünnem Flusse sich befindet, und saugt dann mit dem Munde oder besser mit einer kleinen Saugspritze einen Metallfaden, der oft $^1/_4$ bis $^1/_2$ Mtr. betragen kann, auf, so sieht man die Glasröhre wenige Minuten, nachdem man sie flach auf den Tisch hingelegt oder in die Luft gehalten hat, nicht selten mit einem heftigen Knalle zerspringen und zwar so der Länge nach, dass sich lange und parallele Glasfäden, wie sie nicht wohl auf anderen Wegen zu erlangen sein möchten, abtrennen, so dass augenscheinlich die ausdehnende Kraft gleichförmig und senkrecht auf die Längenrichtung der Röhre wirkt. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/1873. 16.)

C. Lea, Ueber eine *Verbindung von Chlorsilber mit Quecksilberjodid.* (Sill. Amer. Journ. [3] **7.** 34.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

G. Bouchardat, Ueber die *Alkohole* in den sauren Wässern der Stärkefabriken und in den Producten der Buttersäuregährung. Die ersteren enthalten gewöhnlichen Alkohol, normalen Propylalkohol, der bei der Oxydation Propionsäure liefert, und Butylalkohol, dagegen keinen Isopropylalkohol. Die Menge des Propylalkoholes scheint mehr als $^1/_3$ des Ganzen zu betragen. Derselbe scheint nicht auf das polarisirte Licht zu wirken, abweichend von dem normalen Gährungspropylalkohole. Die alkoholischen Producte der Buttersäuregährung des Traubenzuckers besitzen dieselben Eigenschaften wie die vorhergehenden und bestehen aus denselben Gemengtheilen; nur ist der gewöhnliche Alkohol in etwas grösserer Menge vorhanden, und auch hier findet sich kein Isopropylalkohol. (C. r. **78.** 1145.)

P. Champion, Methode zur *Umwandlung der Alkohole in Salpeteräther.* Diese Methode besteht darin, die Alkohole zuvor mit Schwefelsäure zu mischen und dann Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken zu lassen. Vf. hat sie in Anwendung gebracht auf: Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Amyl-, Capryl-, Cetyl-, Ceryl- u. Melissylalkohol; ferner auf Glykol, Glycerin, Erythrit, Mannit und Dulcit. (C. r. **78.** 1150.)

N. Grabowsky und **Al. Saytzeff,** Ueber einige *Schwefelderivate der primären Butylalkohole.* (Ann. Chem. Pharm. **171.** 251; C.-Bl. 1873. 802.)

O. Philippi und **B. Tollens,** Ueber die *α-Dibrompropionsäure,* und über die *α-Mono-*

bromakrylsäure und *Ueberführung der α-Dibrompropionsäure in β-Säure.* (Ann. Chem. Pharm 171. 313. 333; C.-Bl. 1873. 532.)

A. Tupoleff, Ueber den *Aether der Monobrombuttersäure.* Brombuttersäure wurde aus normaler Buttersäure dargestellt und dieselbe dann in bekannter Weise in den Aether umgewandelt. Der Siedep. desselben ist 174° (mit Correction 178°); doch zeigte sich, dass auch die etwas niedriger siedenden Antheile (171—174°) in der Zusammensetzung wenig von dem bei 174° siedenden Antheile abweichen, so dass der Siedep. des Aethers schwer festzustellen ist. Diese Schwierigkeit vergrössert sich noch durch die Eigenschaft des Aethers, bei der Destillation sich ein wenig zu zersetzen, so dass der bei einer bestimmten Temperatur gesammelte Aether bei der nächsten Destillation einen viel niedrigeren Siedep. zeigt. Vf. bemerkte beim Destilliren einer bedeutenden Quantität des Aethers, dass der grösste Theil bei 174° (mit Correction 178°) überging; er glaubt deshalb, dass diese Temperatur für die Siedetemperatur des Monobrombuttersäureäthers gehalten werden kann. (Ann. Chem. Pharm. 171. 248.)

J. J. van Renesse, Ueber *Octyl-* und *Caprylsäure.* Caprylsäure wurde aus Cocosnussöl und Octylsäure durch Oxydation des Octylalkoholes mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten. Die Caprylsäure gleicht äusserlich ganz der Octylsäure. Sie krystallisirt in Blättchen bei etwa 10°, schmilzt bei 16—16,5° und siedet bei 236—237° (Quecksilberfaden ganz in Dampf bei 761,7 Mmtr.). Dargestellt wurden der Aethyläther, sowie das Barium-, Calcium- und Zinksalz. — Die Octylsäure ist bereits sehr genau von Zincke beschrieben, und Vf. hat die Angaben desselben bestätigt gefunden. Auch hiervon wurden der Aethyläther, das Barium-, Calcium- und Zinksalz dargestellt. (Ann. Chem. Pharm. 171. 380.)

Rich. Wagner und **B. Tollens,** Nebenproducte der Darstellungen von β-Monobromakrylsäure, *Akrylcolloide.* (Ann. Chem. Pharm. 171. 355.)

Rich. Wagner und **B. Tollens,** Ueber die *β-Monobromakrylsäure* aus β-Dibrompropionsäure. (Ann. Chem. Pharm. 171. 340; C.-Bl. 1873. 531.)

Ed. Linnemann, Beiträge zur Feststellung der *Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Akrylsäure.* 1. Abhandl.: Verhalten der Akrylsäure gegen aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel. (Ann. Chem. Pharm. 171. 291; C.-Bl. 1873. 754.)

V. Meyer, Ueber die *Aethylnitrolsäure.* Die zweckmässigste Bereitungsweise derselben besteht darin, dass man Nitroäthan, Kalihydrat und Kaliumnitrit in äquivalenten Mengen aufeinander einwirken lässt und nur vom Kaliumnitrit (wegen der Verunreinigungen) einen kleinen Ueberschuss nimmt. Man löst das Nitroäthan in der starken Kalilösung, fügt das Nitrit in wässeriger Lösung hinzu, setzt unter Abkühlung langsam verdünnte Schwefelsäure zu, bis die beim ersten Säurezusatze eintretende blutrothe Färbung verschwunden ist und erschöpft die farblose saure Flüssigkeit durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether. Die ätherische Lösung enthält ausser Aethylnitrolsäure auch noch einen Theil der bei der Reaction gebildeten Essigsäure. Man schüttelt dieselbe mit einigen Cubikcentimetern nicht zu starker Kalilauge, wodurch die Aethylnitrols. dem Aether vollständig entzogen wird, übersättigt die kalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure u. schüttelt abermals mit Aether aus, den man nunmehr in flachen Schalen freiwillig verdunsten lässt. Vf. berichtet nun über die Salze der Aethylnitrolsäure, über die Einwirkung der Wärme, sowie des nascirenden Wasserstoffes und der Schwefelsäure auf dieselbe, und spricht schliesslich seine Ansichten über die Constitution der Säure aus. (Ber. Chem. Ges. 7. 425.)

G. A. Barbaglia, Beiträge zur Kenntniss der *Itacon-*, *Citracon-* und *Mesaconsäure.* Itaconsäure, mit wasserfreier Blausäure auf 140—150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gab eine braune Flüssigkeit, die nach freiwilligem Abdunsten der freien Blausäure an der Luft eine syrupförmige Masse gab, aus welcher sich durch Fractioniren bei 200—220° eine dunkelrothe Flüssigkeit überdestilliren liess, welche an der Luft nach einigen Stunden zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dies war Citraconsäure. Mit Schwefelsäure auf 120° erhitzt, liefert die syrupartige Masse wieder Itaconsäure und mit Kali am Rückflusskühler gekocht, unter Ammoniakentwickelung Mesaconsäure. (Ber. Chem. Ges. 7. 465.)

Edm. Bourgoin, Einwirkung von *Brom auf Dibrombernsteinsäure.* Vf. hat früher (C.-Bl. 1873. 227) gezeigt, dass durch Einwirkung von Brom auf Dibrombernsteinsäure und Wasser ein bromirter Kohlenwasserstoff von der Formel $C_4H_2Br_4$ entsteht. Da er in den Mutterlaugen dieses Kohlenwasserstoffes eine an Brom reichere Säure auffand, so hat er diese Reaction unter verschiedenen Umständen von Neuem studirt und gefunden, dass, wenn die Einwirkung des Broms auf die Dibrombernsteinsäure bei ungefähr 100° und bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser stattfindet, drei verschiedene Körper entstehen, nämlich: *Tribrombernsteinsäure, Dibrommaleïnsäure* und *Tetrabromäthylenhydrür.* (C. r. 78. 1141.)

Al. Saytzeff, Ueber die *Reduction des Succinylchlorides.* (Ann. Chem. Pharm. 171. 258; C.-Bl. 1873. 803.)

L. Henry, Ueber die *Additionsproducte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbin-*

dungen. Im Wesentlichen theoretische Betrachtungen über die Constitution der Allylderivate, woraus wir die Einwirkung von *Salpetersäure auf das Allyldichlorhydrin*, $C_3H_5Cl + (OH)Cl$, hervorheben. Hierdurch wurde Dichlorpropionsäure, $CH_2Cl—CHCl—COOH$, erhalten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 409.)

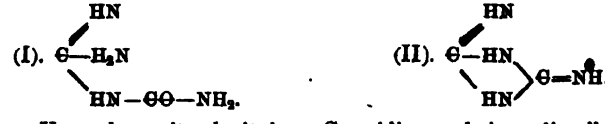
G. A. Barbaglia, Ueber die Einwirkung des *Chlors auf das Aceton.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 467.)

Th. Lettenmayer u. **C. Liebermann,** Eigenthümliches Vorkommen der *Huminsäure.* Die Vff. erhielten ein Stück Buchenholz zur Untersuchung, dessen Oberfläche über mehrere Quadratzoll hin mit einer 1—2 Mm. dicken, schwarzen, glasglänzenden, spröden Harzschicht bedeckt war. Diese Substanz war aus einem faulenden Buchenholzstocke von der vermodernden Stelle aus in eine darunter befindliche Baumfalte abgelaufen, in der sie erhärtet und vor dem Einflusse der atmosphärischen Feuchtigkeit geschützt geblieben war. Das schwarze Harz erwies sich als mit brauner Farbe selbst in kaltem Wasser leicht löslich; die Lösung reagirte alkalisch. Auf Zusatz einer Mineralsäure fiel eine in Wasser sehr schwer lösliche organische Säure in rostfarbenen Flocken aus, welche auf dem Wasserbade zu einer glasartigen braunen Masse eintrockneten. Die Säure enthielt eine Spur Stickstoff, 53,6 p. c. C und 4,9 p. c. H; sie ist nach dem Trocknen nicht allein in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig unlöslich, sondern löst sich alsdann auch in Alkalien nur schwierig auf. Das ursprüngliche lösliche Harz ist ein Salzgemisch, welches diese Säure an Ammoniak, Kali und Natron gebunden enthält. Daneben fanden sich geringe Mengen Kalk u. Spuren von Thonerde u. Eisen. Offenbar liegt hier ein eigenthümliches Auftreten der Alkalisalze der stickstofffreien Huminsäure vor, wie es ähnlich nach Gmelins Angaben (Lehrb. **7**. 1856) Klaproth und später Smithson an „alkalischen Geschwüren kranker Bäume, besonders der Ulmen" wahrgenommen haben. (Ber. chem. Ges. **7**. 408.)

E. Baumann, Ueber eine *Synthese des Dicyandiamidins.* Durch Zusammenschmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff entsteht unter Ammoniakentwickelung neben anderen Zersetzungsproducten des Harnstoffes und Guanidins auch Dicyandiamidin. Am besten bedient man sich dabei des nach Volhards Angabe erhaltenen kohlens. Guanidins. Die Reaction ist folgende:

$$CH_5N_3 + COH_4N_2 = C_2H_5N_4O + NH_3.$$

Die Constitution des Dicyandiamidins kann demnach keine andere sein als die von Strecker zuerst vorgeschlagene (I), und die Entstehung desselben aus Dicyandiamid lässt für das letztere die Formel (II) als wahrscheinlich erscheinen.



Nach vorläufigen Versuchen mit substituirten Guanidinen scheinen dieselben beim Erhitzen mit Harnstoff analoge Verbindungen zu liefern. (Ber. chem. Ges. **7**. 446.)

Reihe der aromatischen Körper.

C. Wurster u. **U. Grubenmann,** *Ueberführung des Dinitrobenzols in Dibrombenzol.* (Ber. chem. Ges. **7**. 416.)

B. Radziszewski, Ueber *Phenylallyl* (vgl. die früheren Mittheilungen d. Vfs. C-Bl. 1873. 519 u. 1874. 261). Normales Phenylpropyl, nach der Methode von Fittig durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol, normalem Propylbromür und wasserfreiem Aether dargestellt, wurde im Oelbade auf 150—160° erhitzt und mit Bromdämpfen behandelt. Man erhielt durch Rectification eine zwischen 164,5 und 165,5° siedende Flüssigkeit von der Formel C_6H_5, C_3H_6: *Phenylallyl.* Dasselbe ist klar, dünnflüssig und beweglich, von eigenthümlichem Geruche; spec. Gewicht 0,924 bei 16°, Dampfdichte (in Anilindampf bestimmt) 4,01. Es verbindet sich leicht mit Brom zu dem Dibromür $C_6H_5, C_3H_6Br_2$, welches aus Alkohol in langen seidenglänzenden zwischen 65 u. 66° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Das von Fittig und Krügener (C.-Bl. 1873. 435) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Zimmtalkohol erhaltene Phenylallyl (Allylbenzol) siedet zwischen 165 u. 170°; sein Bromür aber krystallisirt aus Alkohol in farblosen bei 66,5° schmelzenden grossen Blättern. Es scheint also hier eine Isomerie vorzuliegen. Neben dem Phenylallyl bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf Phenylpropyl noch bromhaltige Producte, die bei einer viel höheren Temperatur sieden. Das eine derselben siedet bei 220° und entspricht der Formel $C_6H_5C_3H_6Br$. Sein Brom lässt sich leicht durch Silbernitrat entfernen. Es verbindet sich nicht direct mit dem Brom. (C. r. **78**. 1153.)

H. E. Armstrong u. **Prevost,** Ueber *Bromphenol und Bromanilin.* Bromanilin aus Bromacetanilid wurde nach der Griess'schen Methode in Bromphenol verwandelt; sodann wurde das Product, da dem Vf. nur eine geringe Menge zur Verfügung stand, zur Charakteri-

sirung nitrirt. Auf diese Weise erhielten die Vff. ein bei 117° schmelzendes Bromdinitrophenol, welches sich mit dem aus α-Dinitrophenol und Brom dargestellten Brom-α-Dinitrophenol durchweg identisch zeigte. (Ber. chem. Ges. 7. 405.)

H. Hübner u. **Busch**, Ueber *Jodnitrophenole*. Die Vff. haben die Einwirkung von Jod auf die beiden aus Phenol entstehenden Mononitrophenole einer Prüfung unterzogen u. theilen ihre Resultate mit, welche in vielen Punkten von den älteren Angaben von Körner (Jahresber. 1867. 615) abweichen. (Ber. chem. Ges. 7. 461.)

J. Stenhouse, Beiträge zur Geschichte des *Orcins*: *Jodderivate des Orcins*. (Ann. Chem. Pharm. 171. 310; C.-Bl. 1873. 228.)

P. Weselsky, Zur Kenntniss des *Orcins*. Mit Bezug auf die Notiz von Liebermann (C.-Bl. 1874. 279) theilt Vf. mit, dass er, wie er bereits in seiner Arbeit über die Azoverbindungen des Resorcins (Ann. Chem. Pharm. 162. 273) ausgesprochen, auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Orcin zu untersuchen beabsichtigte. Da inzwischen Liebermann bereits Resultate erhalten hat, so beschränkt er sich auf eine Beschreibung seiner Versuche, soweit dieselben bis jetzt gediehen sind Er constatirt zunächst, dass die Reaction beim Orcin anders verläuft, als beim Resorcin. Die mit seinem Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure) versetzte Orcinlösung gab einen krystallinischen Körper, dem nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_3$ zukommt, und welcher wahrscheinlich nach der Gleichung

$$\underbrace{4(C_7H_8O_2)}_{\text{Orcin.}} + N_2O_3 = \underbrace{2(C_{14}H_{11}NO_3)}_{\text{Neue Verbindung.}} + 5H_2O$$

entsteht. Die Krystalle sind von dunkelbrauner Farbe mit metallgrünem Reflex, leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Alkohol, nur spurenweise in Aether, am leichtesten und zwar mit intensivster, prachtvollster Purpurfarbe in Wasser, dem eine Spur eines Alkalis oder Ammoniaks zugesetzt war; diese Lösungen fluoresciren bei grosser Verdünnung zinnoberroth. Mit conc. heisser Salpetersäure giebt der Körper eine dunkelrothbraune Lösung, aus welcher beim Erkalten sehr hübsche, glänzende, fast zinnoberrothe Prismen auskrystallisiren, die sich in Wasser und Alkohol mit carmoisinrother Farbe lösen; die ätherische Lösung zeigt in grösster Verdünnung die prachtvollste zinnoberrothe Fluorescenz. Aus den Analysen lässt sich die Formel $C_{14}H_7N_3O_{10}$ berechnen, und als Bildungsgleichung kann man folgende annehmen

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_{14}H_{11}NO_3}_{\text{Erste Verbindung.}} + N_2O_3 = C_{14}H_7N_3O_4 + 2H_2O$$

$$\text{II.}\quad C_{14}H_7N_3O_4 + 4NHO_3 = \underbrace{C_{14}H_7N_3O_{10}}_{\text{Neue Verbindung.}} + 2NO_3 + 2H_2O$$

Ferner bemerkt Vf., dass sich bei der Einwirkung seines Reagens auf Orcin auch *Mononitroorcin* bildet, welches in zwei isomeren Modificationen auftritt. Die eine (β-) Modification giebt in ätherischer Lösung mit Brom ein Nitrodibromresorcin, welches Vf. früher (C.-Bl. 1872. 664) beschrieben hat. (Ber. Chem. Ges. 7. 439.)

Rud. Benedikt, Zur Kenntniss des *Phloroglucins*. Mit Bezug auf die Schlussbemerkung in der Notiz von Liebermann (C.-Bl. 1874. 279) theilt Vf. mit, dass er sich schon seit längerer Zeit mit der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phloroglucin beschäftigt hat und bereits in der Lage ist, Genaueres über den Farbstoff des letzteren aussagen zu können. Da die Untersuchung indess noch nicht abgeschlossen ist, so theilt er vorläufig nur Folgendes mit. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phloroglucin führt nicht oder wenigstens nicht immer zu stickstoffhaltigen Verbindungen wie beim Resorcin und Orcin, sondern zunächst wird ein stickstofffreier dunkelbrauner Farbstoff mit cantharidengrünem Metallglanz gebildet, der sich in Alkalien und Ammoniak mit schönster, intensivster Purpurfarbe löst. Die rothe Lösung lässt sich leicht durch nascirenden Wasserstoff entfärben, und die farblose Verbindung ist dann von grösster Empfindlichkeit für den Luftzutritt sowohl, wie für Ammoniak und Alkalien, wodurch diese schöne Farbenerscheinung wieder hervorgerufen wird. Vf. hat bereits ein ganz verlässliches Verfahren ausgemittelt, diesen Farbstoff zu erzeugen, und ihn aus mehreren Bereitungen analysirt. Der gefundenen Zusammensetzung nach entsteht er nach der Gleichung

$$\underbrace{2(C_6H_6O_3)}_{\text{Phloroglucin.}} - H_2O - H_2 = \underbrace{C_{12}H_6O_5}_{\text{Farbstoff.}}$$

Vf. nennt den Farbstoff *Phloreïn*, um daran zu erinnern, dass die Beziehung, in welcher er zum Phloroglucin steht, eine gewisse Aehnlichkeit mit derjenigen hat, welche man zwischen Hämatoxylin und Hämateïn lange schon kennt (vgl. J. Reim, C.-Bl. 1871. 371). (Ber. chem. Ges. 7. 444.)

H. K. Armstrong berichtet nochmals über bereits früher (C.-Bl. 1873. 581) erwähnte Versuche über *Steinkohlentheerkresol*. Das Gemisch der Sulphonsäuren, welches entsteht,

wenn man das rohe Kresol mehrere Stunden im Wasserbade mit Schwefelsäure erwärmt, wurde untersucht. Bis jetzt konnten nur zwei der drei bekannten Kresole constatirt werden, doch ist das Fehlen des dritten noch nicht bewiesen. Aus den Kalisalzen der Kresolsulphonsäuren wurden durch Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren die Kresole wieder ausgeschieden. — Ferner wurde eine Anzahl Brom- und Nitroderivate der Kresole sowohl als auch der Kresolsulphonsäuren des Steinkohlentheers erhalten, wobei erwähnt wird, dass das zur Zeit bekannte Trinitrokresol kein Derivat des Parakresols ist; es ist den Vff. nämlich nicht gelungen, das aus Parakresolsulphonsäure erhaltene Dinitroparakresol weiter zu nitriren, wogegen sich das zweite Kresol des Steinkohlentheers mit Leichtigkeit in Trinitrokresol überführen lässt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 406.)

E. Jacquemin, Ueber das *Pyrogallol* bei Gegenwart von Eisensalzen. (C. r. **78**. 1155; C.-Bl. 1874. **27**.)

H. Hübner und **W. Rogers,** Ueber *Chlornitrosalicylsäure*. Die Vff. haben Chlorsalicylsäure in eine sehr schön krystallisirende Chlornitrosalicylsäure übergeführt und eine Reihe prachtvoller Salze derselben dargestellt. Sie werden ebenso Bromsalicylsäure bilden und darauf aus diesen Säuren Chlornitro- und Bromnitrophenol abscheiden. Diese verschiedenen Bildungsweisen dieser Verbindungen können dann zu gewissen Schlüssen über die Lagerung ihrer Bestandtheile benutzt werden. (Ber. chem. Ges. **7**. 463.)

W. Michler, Zur Kenntniss der *Azoverbindungen:* Diazoxybenzoësäure, Nitrodiazoxybenzoësäure, Isodiazoxybenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 420.)

H. Hübner und **J. Wiesinger,** Ueber *Toluylendiaminsulphosäure* (*Diamidosulphitoluol*). Das Toluylendiamin lässt sich leicht durch Nordhäuser Schwefelsäure in eine Monosulphosäure überführen. Diese Säure wurde genau untersucht, erstens, um sie als ziemlich beständigen und handlichen Ausgangspunkt zur Umwandlung der beiden Amidogruppen in dieser Base zu benutzen, und zweitens, um sie zu Versuchen zur Feststellung der Lage der Amidogruppen gegen einander verwenden zu können. Die Sulphosäure bildet kleine, durchsichtige Prismen, die in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. Es wurden verschiedene Salze dieser Säure dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 464.)

H. E. Armstrong, Ueber die Einwirkung des *ameisens. Natrons auf benzoldisulphons. Kali*. Bekanntlich wird aus dem benzoldisulphons. Kali durch Destillation mit Cyankalium das *Nitril der Terephtalsäure* gewonnen. Sehr wahrscheinlich ist aber dieses kein normaler Uebergang; aus diesem Grunde schien es von besonderem Interesse zu sein, das Verhalten des benzoldisulphons. Kalis gegen ameisens. Natron zu untersuchen. Beim Schmelzen des Gemisches der zwei Salze entwickelte sich ein unerträglicher Geruch nach flüchtigen Schwefelverbindungen. Zur Isolirung der möglichenfalls gebildeten Säuren wurde die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert, und, nachdem eine Zeit lang in einer offenen Porcellanschale gekocht worden war, mit Aether geschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers wurden aber nur Spuren eines Rückstandes zurückgelassen. Bei einem zweiten Versuche wurde die Schmelze mit Wasser behandelt, sodann Salzsäure hinzugefügt und, nachdem vollständig abgekühlt worden war, das Ungelöste abfiltrirt, und mit Ammoniak ausgekocht. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Lösung wurde auf Zusatz einer Säure eine ganz geringe Menge einer Säure gefällt, welche die Eigenschaften der Terephtalsäure besass. Im Ganzen wurden ca. 50 Grm. benzoldisulphons. Kali verarbeitet, und es ist somit aus diesen Versuchen zu schliessen, dass beim Schmelzen dieses Salzes mit ameisensaurem Natron keine schätzbare Menge einer Dicarbonsäure gebildet wird. Es kann aber immerhin sein, dass die richtigen Bedingungen zur Bildung dieser Säure von dem Vf. nicht getroffen worden sind. (Ber. Chem. Ges. **7**. 406.)

H. Limpricht u. **F. Lorenz,** Ueber das *Metatoluidin*. Dieses ist bereits von Beilstein und Kuhlberg dargestellt worden, und die Vff. haben sich mit einem genaueren Studium desselben beschäftigt. Sie beschreiben eine Reihe von Salzen, ferner die Metamidoorthosulphotoluolsäure und deren Salze, die Metabromorthosulphotoluolsäure und deren Salze, und die Nitrometabromorthosulphotoluolsäure und deren Salze.

Daran knüpfen die Vff. Mittheilungen über *Nitrodiazoverbindungen*. Viele, vielleicht alle Amidosulphosäuren zeigen ein interessantes Verhalten gegen rauchende Salpetersäure. Sie lösen sich in der stark abgekühlten Säure ohne Gasentwickelung, und aus der Lösung setzen sich bei freiwilligem Verdunsten oder auch auf Zusatz von Wasser Nitrodiazoverbindungen ab. Ihr Verhalten ist das der Diazoverbindungen: sie verpuffen beim Erhitzen und zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser oder Weingeist unter Stickgasentwickelung. Dargestellt und untersucht sind schon die Nitrodiazoverbindungen der Orthoamidoparasulphotoluols., der Paramidoorthosulphotoluolsäure, der Paramidometasulphotoluols. und der Metabromparamidoorthosulphotoluolsäure. (Ber. chem. Ges. **7**. 448.)

E. Demole, Ueber *sauerstoffhaltige flüchtige Basen*, welche von dem Glykol und den aromatischen Aminen abstammen. Ausser dem Oxäthenanilin (C.-Bl. 1873. 663) hat Vf. auch das *Oxäthentoluidin*, $\left.\begin{matrix} H \\ C_7H_7 \\ C_2H_4OH \end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung gleicher Moleküle Aethylenoxyd

und Paratoluidin (197—200°) dargestellt. Es krystallisirt in farblosen gestreiften Schuppen, welche bei 37° schmelzen, färbt sich im Lichte bald gelb und dann braun wie das Anilin, siedet unzersetzt bei 286—288°, ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. auch ziemlich löslich in Wasser. Es ist eine starke Base und giebt mit Säuren unter Entwickelung von Wärme gut charakterisirte, im Wasser meist lösliche Salze, von denen mehrere analysirt wurden. Mit Methyljodür setzt es sich um und bildet ein Methyl-Oxäthentoluidin, von welchem ein Chlorplatindoppelsalz dargestellt wurde. Die Base, von Neuem mit Methyljodür behandelt, giebt eine andere dimethylirte Base, welche indess nicht analysirt werden konnte. — *Dioxäthentoluidin*, $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}N(C_2H_4OH)_2\\H\end{matrix}$. Diese Verbindung entsteht bei der Darstellung des Oxäthentoluidins und findet sich bei dem zwischen 340 und 350° übergehenden Destillate. Sie wurde in Form eines dicken Syrups erhalten. (Arch. sc. phys. et nat. **49**. 281; Ber. Chem. Ges. **7**. 635.)

H. Hübner und **C. Stöver**, Ueber isomere *Benzonitranilide*, $C_6H_4.NO_2.NH.C_6H_5.CO$, und ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasserstoff. Als Benzanilid nitrirt wurde, um die von Hübner und Rrrschr beschriebene Base, $C_{13}H_{10}N_2$, zu bilden, wurden zwei sehr auffällig verschieden nitrirte Benzanilide erhalten. Wird das Gemisch der Benzonitranilide in Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst ein leicht zu reinigendes, bei 199° schmelzendes α-Benzonitranilid in kleinen farblosen Prismen aus. Wird darauf die alkoholische Mutterlauge eingetrocknet und mit Chloroform übergossen, so bleibt fast reines α-Benzonitranilid ungelöst. Lässt man die abfiltrirte Chloroformlösung verdunsten und nimmt den Rückstand in Alkohol auf, so krystallisirt aus diesem leicht zu reinigendes β-Benzonitranilid, welches lange hellgelbe Nadeln bildet, die in Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 94 bis 95° schmelzen. — Das *α-Benzonitranilid* giebt mit Wasserstoff Monobenzodiamidobenzol, welches bei 125° schmilzt. Aus dieser Verbindung kann leicht das Orthodiamidobenzol (Schmelzp. 140°) abgeschieden werden. Ob dieses Diamidobenzol die Orthoverbindung ist, wird nach diesen Versuchen sehr zweifelhaft, vielleicht ist dies Amid die Paraverbindung. — Das *β-Benzonitranilid* giebt mit Wasserstoff die Base $C_{13}H_{10}N_2$. Es ist somit klar, dass früher bei der Darstellung der Base $C_{12}H_{10}N_2$ ein Gemisch von beiden isomeren Benzonitraniliden zum Amidiren verwendet worden ist. Da dies Gemisch für eine Verbindung gehalten wurde, so glaubte man, das monobenzoylirte Diamidobenzol und die Base $C_{13}H_{10}N_2$ leiteten sich von einer Nitroverbindung ab. Ein derartiger Irrthum wird erleichtert durch die Eigenschaft der beiden Nitroverbindungen, aus Alkohol stets zusammen zu krystallisiren. Man sieht, wie verschiedenartig sich hier die isomeren Verbindungen verhalten, je nach der Stellung ihrer Bestandtheile. Auch hier könnte die Vermuthung gehegt werden, dass nur bei benachbarter Stellung der Nitrogruppe und der benzoylirten Amidogruppe der Wasserstoff die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Kohlenoxyde des Benzoyls und die damit verbundenen Umwandlungen hervorrufe. Es muss nur noch nachgewiesen werden, welches Diamidobenzol aus dem β-Benzonitranilide gebildet werden kann. Diese Untersuchung macht es sehr wahrscheinlich, dass auch das Acetanilid beim Nitriren zwei isomere Nitracetanilide liefert, die sich in derselben Art, wie die isomeren nitrirten Benzanilide unterscheiden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 463.)

J. Annaheim, Ueber *Nitrooxysulphobenzidanilid* und *Diamidooxysulphobenzid*. Die erstgenannte Verbindung entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Nitrooxysulphobenzid nach

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2OH\\C_6H_3NO_2OH\end{matrix}\right\}SO_2 + 2(C_6H_5NH_2) = \begin{matrix}C_6H_5N\\C_6H_5N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_3NO_2\\C_6H_3NO_2\\H\end{matrix}\right\}SO_2 + 2H_2O.$$

Es krystallisirt aus Anilin in prachtvollen rothen, orthorhombisch-prismatischen Krystallen (Comb. ∞P, oP) und ist für sich sehr beständig; kocht man aber mit Wasser, Weingeist, Aether oder Benzol, so zersetzt es sich unter Abspaltung von Anilin. — Das Diamidooxysulphobenzid wird (in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure)

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3NH_2OH\\C_6H_3NH_2OH\end{matrix}\right\}SO_2 2HJ, 2H_2O$$

erhalten durch Reduction des Nitrooxysulphobenzids mit Jodphosphor (nach Glutz). Gl. gelangt auf Grund seiner Versuche (C.-Bl. 1869. 407) zu der Ansicht, dass die beiden NO_2-Gruppen im Nitrooxysulphobenzid unsymmetrisch gelagert seien, und dass dem entsprechend dem Amidokörper die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2(NH_2)_2\\C_6H_4HO\end{matrix}\right\}SO_3 . 2HJ$$

zukomme. Vf. widerspricht dieser Ansicht, da sich bei den beiden hier mitgetheilten Re-

actionen sowohl die Hydroxylgruppen als auch die Nitrogruppen vollkommen gleichwerthig verhalten. — Von dem Diamidooxysulphobenzid wurden noch die Chlorwasserstoffsäure- u. die Schwefelsäureverbindung dargestellt. Beide geben in saurer wässriger Lösung mit salpetrigsaurem Kalium einen prachtvoll zinnoberrothen Körper, der sich in Ammoniak mit tiefrother Farbe löst und durch Säuren gefällt werden kann; beim Erhitzen verpufft er. (Ber. Chem. Ges. **7**. 436.)

H. E. Armstrong, Ueber *Naphtylsulphide*. Um zu versuchen, ob vielleicht ein Schwefelcyannaphtyl zu erhalten sei, wurde ein Gemisch eines Moleküles trocknen Schwefelcyankaliums mit einem Molekül α-naphtalinsulphons. Kaliums destillirt. Man erhielt eine ziemlich bedeutende Menge eines übelriechenden Oeles, welches zur Entfernung noch anhängenden Naphtalins längere Zeit in einer Porcellanschale mit Wasser gekocht, sodann mehrmals aus einem Gemische von Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkrystallisirt wurde. Die auf solche Weise gereinigte Verbindung bildet lange weisse Nadeln, welche bei ca. 100° schmelzen; in Alkohol ist sie sehr schwer, aber in Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche einer Verbindung von der Formel $(C_{10}H_7)_2S$ entsprechen. Aus β-naphtalinsulphons. Kalium wurde auf ähnliche Weise ein in Schwefelkohlenstoff-Alkohol weit weniger lösliches Product, welches auch höher schmolz, erhalten. Es ist dieses wohl das isomere β-Naphtylsulphid. (Ber. Chem. Ges. **7**. 407.)

E. L. Mayer und **C. R. A. Wright**, Ueber die *Oxydations- und Zersetzungsproducte der Morphinderivate*. (Journ. Chem. Soc. [2] **11**. 1082; C.-Bl. 1873. 582.)

C. Etti, Ueber das *Bixin*. Der Farbstoff von Bixa orellana (Orlean-Farbstoff) ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen; allein es scheint, dass noch keiner der Untersucher ihn auch im Zustande völliger Reinheit besessen hat; denn er ist immer nur als eine amorphe, rothpulverige Substanz beschrieben, während er doch, wie Vf. fand, ganz gut krystallisationsfähig ist. Allerdings kann man das nach den bekannten Verfahrungsweisen dargestellte Präparat aus Lösungsmitteln kaum krystallisirt erhalten; aber es entsteht durch angemessene Behandlung des weingeistigen Auszuges der Drogue mit Alkohol und kohlens. Natron ziemlich leicht eine in sehr hübschen, flimmernden Krystallblättchen mit Kupferglanz auftretende Natriumverbindung, aus welcher seine Abscheidung in krystallinischer Form keine Schwierigkeit bietet. Vf. ist mit der näheren Untersuchung dieses Präparates und seiner Zersetzungsproducte schon so weit vorgeschritten, dass er dieser vorläufigen Mittheilung bald eine ausführlichere Abhandlung wird folgen lassen können. (Ber. Chem. Ges. **7**. 446.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Moritz, Zur Abwehr gegen Berfeld in Bezug auf die *Gährungsfrage* (vergl. C.-Bl. 1874. 265.) (Ber. Chem. Ges. **7**. 434.)

Ed. Lehmann, Ueber das *Amygdalin* in den Fruchtkernen der Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche und Aepfel, und über den Blausäure liefernden Bestandtheil der Faulbaumrinde und der Kirschlorbeerblätter. (Pharm. Ztschr. für Russl. **13**. 33 und 65.)

E. Duclaux, Ueber die *flüchtigen Säuren des Weines*. (C. r. **78**. 1160.)

E. Duclaux, Ueber den *Farbstoff des Weines*. (C. r. **78**. 1159.)

Griessmayer, Ueber das *Lupulin*. Um über die bereits von Lermer (C.-Bl. 1863. 781) vermuthete Existenz eines Alkaloids im Hopfen Gewissheit zu erlangen, wurden 10 Pfd. Hopfen mit ca. 3 Hektolit. Wasser 3 Stunden lang gekocht, dann zur Entfernung des Hopfens über den Hopfenseiher auf die Kühle gelassen, wieder in den Hopfenkessel zurückgebracht und nach weiterem siebenstündigen Einkochen auf ein Volum von 70 Lit. concentrirt. Die eine Hälfte dieses Decoctes wurde mit Aetzkali, die andere mit Magnesia usta destillirt, und so ca. 25 Lit. Destillat gewonnen. Beide Destillate reagirten stark alkalisch, rochen heftig und unzweifelhaft nach Trimethylamin und daneben etwas ammoniakalisch; mit Essigsäure gaben sie sehr schwache, mit Salzsäure sehr starke Nebel. Mit salpeters. Cobalt behandelt, ergaben beide Niederschläge; doch war die darüber stehende Flüssigkeit aus dem Kalidestillat grün, aus dem Magnesiadestillat aber rosa gefärbt. Die Vermuthung, dass daher in letzterem kein Ammoniak enthalten sein werde, erwies sich aber als trügerisch. Nur die Quantität desselben war geringer. Im Uebrigen verhielten sich beide Destilate so gleichförmig, dass Vf. sie in seiner Darstellung nicht getrennt behandelt. Das gesammte Destillat wurde nun auf verschiedene Schalen vertheilt u. theils mit Oxals., theils mit Schwefels. u. theils mit Salzs. neutralisirt u. auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Da sich hierbei kein erheblicher Unterschied zeigte, so wird der Einfachheit halber im Folgenden nur von mit Salzsäure neutralisirtem Destillate die Rede sein. Vf. hat beobachtet, dass alle diese Flüssigkeiten beim Eindampfen sauer wurden, was jedenfalls von der Dissociation des Ammoniaksalzes und vielleicht auch des Trimethylamins herrührt. Auch wurden die Anfangs fast farblosen Flüssigkeiten bei längerem Eindampfen braun und schied sich eine anscheinend amorphe Substanz aus, welche sich in Flocken zusammenzog.

Unter dem Mikroskope aber sah sie aus wie Kugelbakterien im ruhenden Zustande, etwas röthlich gefärbt und daneben jene schilfartigen Gebilde, welche auf der Seite liegend wie gestreckte Sicheln aussehen. Der trockne Eindampfungsrückstand wurde nun mit kaltem absoluten Alkohol digerirt; es blieb der grösste Theil desselben ungelöst und erwies sich als Salmiak, was durch die Reactionen mit Kali und Kalkhydrat, durch den Geruch, durch die Nebel, durch das Platinsalz und durch das Nessler'sche Reagens sichergestellt wurde. Die alkoholische Flüssigkeit wurde nun zum Kochen erhitzt und nach kurzem Kochen erkalten gelassen; es krystallisirte ein voluminöser Niederschlag heraus, welcher aus salzs. Trimethylamin bestand. Erhitzte man dieses Salz mit Natronlauge, so trat der scharfe, charakteristische Häringslakengeruch auf; leitete man die so entwickelten Dämpfe in eine farblose Flamme, so wurde dieselbe intensiv gelb gefärbt. Behandelte man das Salz mit Natron in der Kälte, so gab ein in Essigsäure getauchter Stab darüber gehalten fast keine Reaction, ein in Salzsäure getauchter Stab aber dicke Nebel. Versetzte man das Salz mit Platinchlorid, so erhielt man binnen kurzer Zeit einen schönen orangefarbigen oktaëdrischen Niederschlag. Ueber die Identität dieses Salzes mit *salzs. Trimethylamin* konnte kein Zweifel sein; es fragte sich nur, ob nicht etwa auch Methylamin demselben beigefügt sei. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch, durch den Aethylester der Oxalsäure eine Trennung zu bewerkstelligen, misslang, da sich in der in einer Kältemischung von —14° C. stehenden Röhre bei der Destillation mit Kali nichts condensirte. Der Rest der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher der grösste Theil des Trimethylamins auskrystallisirt war, wurde nun weiter im Wasserbade eingedampft, bis ein deutliches Knistern und Spritzen eintrat; dann überliess man den Alkohol der Verdunstung, nahm hierauf die Masse mit Wasser auf und schüttelte sie in einem engen Cylinder mit Kali und Aether. Es entwickelte sich dabei sofort wieder ein starker Trimethylamingeruch. Nach längerem Stehen hob man die ätherische Schichte vorsichtig mit der Pipette ab, brachte sie in eine Glasschale und überliess sie der Verdunstung. Es resultirte hierdurch eine braungelb gefärbte, alkalisch reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem, fast an *Coniin* erinnerndem Geruche, kühlendem, aber nicht bitterem Geschmacke. Ein Tropfen unter das Mikroskop gebracht zeigte ausser den oben schon genannten Schilfen und Sicheln vierseitige Blättchen mit verschwommenen Ecken und solche mit einer zugespitzten rhombischen Ecke, sowie endlich Quadranten oder Schmetterlingsflügeln ähnliche, etwas röthlich gefärbte Blättchen. Das Filtriren durch ein ganz kleines Filter half nichts; es schieden sich auch im Filtrat die oben genannten Formen aus u. trocknete dasselbe Filtrat schliesslich ganz ein. Mit Wasser befeuchtet, reagirte dasselbe Filtrat jedoch immer wieder alkalisch und gab alle die sogleich zu beschreibenden Reactionen; dieselben wurden, mit Ausnahme der Platinreaction, auf dem Uhrglase durchgeführt. Mit Platinchlorid entsteht zunächst keine Reaction; auf Zusatz von Alkohol und Aether nach einiger Zeit ein amorpher grüngelber Niederschlag; mit conc. Schwefelsäure und saurem chroms. Kali violette Färbung. Mit rauchender Salpetersäure zunächst gelbe Färbung; nach einer halben Minute aber wird diese grün, dann ganz dunkelgrün, am Rande ins Blaue spielend; nach einer weiteren halben Minute farblos. Mit Gerbsäure, Silbernitrat, Fehling'scher Lösung und Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Mit Goldchlorid gelbweisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag. Mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung brauner Niederschlag. Mit Bromdämpfen sofort weisse, dann gelbe Färbung; mit Brom selbst schwefelgelber Niederschlag, welcher orange und braun wird. Mit Phosphorwolframs. voluminöser gelbweisser Niederschlag. Mit dem Nessler'schen Reagens die Ammonreaction; mit Chlorwasser nichts. Ein Versuch, mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure Krystallisationen hervorzurufen, misslang. Die Menge des immerhin annähernd charakterisirten Alkaloides, welchem Vf. den alten Namen *Lupulin* revindicirt, war zu unbedeutend, als dass auch nur eine Stickstoffbestimmung damit hätte gemacht werden können; er unterlässt daher hierüber auch jede Vermuthung. Da das Alkaloid flüchtig ist, so liegt die Möglichkeit vor, dass dasselbe nur flüssig (und gasförmig) existirt und ausser den Schilfen auch die übrigen Krystallformen nur unwesentliche Begleiter desselben sind. Die Analogie mit dem Coniin u. Nicotin, welche, nebenbei bemerkt, gegen rauchende Salpetersäure sich etwas ähnlich verhalten, spräche dafür. Vf. wendet sich hierauf zur Beseitigung von Einwürfen, welche sich naturgemäss gegen die obige Darstellung erheben, theilt dann Versuche mit, welche zeigen, dass nicht in allen Hopfensorten Trimethylamin vorkommt, und weist schliesslich nach, dass die im Hopfen vorhandenen Stoffe auch in das Bier übergehen. (Pol. J. **212**. 67.)

A. Millot, Untersuchungen über die *löslichen Phosphate zu Agriculturzwecken*. (C. r. **78**. 1134.)

R. Maly fand, dass er den *Harn von Hunden* nicht nur durch Neutralisiren des sauren Magensaftes mit kohlensaurem Kalk alkalisch machen konnte, sondern auch durch einfache Wegnahme des sauren Magensaftes aus dem Körper, so dass also die gewöhnliche saure Reaction des Harns daran gebunden ist, dass die Magensäure wieder resorbirt wird. Vf. wies ferner durch Diffusionsversuche nach, dass die *Milchsäure* im Stande ist, sowohl Natriumchlorid, als auch Hydrochlor zu zerlegen. Es kann deshalb, wenn Milchs. im Magen

vorhanden ist, aus den Chloriden freies Hydrochlor, wie es der Magensaft enthält, entwickelt werden. Im nüchternen Magen aber findet diese Art der Hydrochlorbildung nicht statt, da, wie Vf. in einer späteren Abhandlung zeigen wird, zwar unter Vermittelung der Magenmucosa aus Kohlehydraten Milchsäure unzen- und pfundweise erzeugt werden kann, und sie auch im Blutserum eine Säuerung bewirkt, diese Eigenschaft aber nur der todten, nicht der lebenden Magenmucosa zukommt. Vf. erwähnt schliesslich noch, dass vor einiger Zeit **Heinr. Quincke** in Bern den Harn eines Kranken alkalisch werden sah, aus dessen Magen er täglich eine grosse Menge saurer Flüssigkeit auspumpte. Quincke überzeugte sich durch Versuche an Hunden gleichfalls, dass der Säureverlust hiervon die Ursache sei. (Wien. Anz. 1874. 46.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Atterberg, Ueber die *Verbindungen des Berylliums.* (Ber. Chem. Ges. 7. 472.)

Nordenskiöld, Ueber die *Krystallform des Cerites.* (Ber. Chem. Ges. 7. 476.)

Filhol, Ueber den *Zustand des Schwefels in natürlichen Schwefelwässern.* Da sich Schwefelwasserstoff mit phosphors., kohlens., bors. u. kiesels. Alkalien umsetzt u. Schwefelmetall bildet, so kann man nicht mehr annehmen, dass in den natürlichen Schwefelwässern nur Schwefelwasserstoff enthalten sei, wenn gleichzeitig die genannten Salze darin vorkommen; vgl. unten unter analyt. Chemie des Vfs. Mitth. über das Nitroprussidnatrium. (Jahresb. des phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1872/73. 16.)

A. E. Nordenskiöld, Ueber *kosmischen Staub,* der mit atmosphärischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche herabfällt. (Pogg. Ann. 151. 154; C.-Bl. 1873. 614.)

7. Analytische Chemie.

Filhol, Ueber die Anwendung des *Nitroprussidnatriums als Reagens auf Alkalinität.* Es ist bekannt, dass das Nitroprussidnatrium nur mit löslichen Schwefelmetallen, aber nicht mit freiem Schwefelwasserstoff die bekannte Reaction (Violetfärbung) giebt. Deshalb ist nach des Vfs. Beobachtung eine mit Schwefelwasserstoff versetzte Lösung von Nitroprussidnatrium ein ausserordentlich empfindliches Reagens, um die Alkalinität einer Flüssigkeit zu erkennen. Ein solches Gemisch färbt sich nämlich blauviolet, nicht allein in Berührung mit freien Alkalien, sondern auch mit kohlens., bors. und kieselsauren Alkalien, mit phosphors. Natron und überhaupt mit jedem Salze, welches geröthetes Lackmuspapier bläut. Es ist sehr auffallend, dass Schwefelwasserstoff mit phosphors. Natron Schwefelnatrium bildet. Nach diesen Beobachtungen kann man nicht mehr annehmen, dass in den natürlichen Schwefelwässern nur Schwefelwasserstoff enthalten sei, wenn gleichzeitig kohlensaure, borsaure, kieselsaure oder phosphorsaure Alkalien darin vorkommen, denn wenn man diese Salze mit Schwefelwasserstoff mischt, bildet sich stets eine gewisse Menge löslichen Schwefelmetalles. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1872/73. 16.)

Salleron, Ueber die *Bestimmung des Alkohols in Wasser, Wein und zuckerhaltigen Flüssigkeiten.* Vf. beansprucht mit Bezugnahme auf die Mittheilung von Duclaux (C.-Bl. 1874. 303) die Priorität. Schon im Jahre 1861 habe er die Principien, nach welchen das Ausfliessen von Flüssigkeiten in Tropfenform erfolgt, entwickelt und damals auf die Anwendung derselben zur Bestimmung des Alkohols in Wein und einigen anderen Flüssigkeiten hingewiesen. Sodann habe er im J. 1868 in der Pharm. Ges. zu Paris eine Abhandlung eingereicht, in welcher einige der zum Theil ganz unerwarteten Resultate mitgetheilt waren. Einiges davon habe er schon früher im J. 1861 in der Académie de Médecine publicirt, wo namentlich folgende Angaben über das Gewicht der Tropfen verschiedener medicinischen Flüssigkeiten gemacht worden waren. Er recapitulirt dieselben jetzt folgendermaassen:

Wenn 1 Tropfen destill. Wassers von 15°				50 Mgrm.	wiegt, so wiegt
1	„	Zuckerwasser	von 10 p. c.	50	„
1	„	„	von 20 p. c.	50	„
1	„	„	von 40 p. c.	50	„

Durch die Auflösung von Zucker in Wasser wird also das Gewicht der Tropfen nicht wesentlich geändert. Chlorwasserstoffs. von dem spec. Gew. 1,17 giebt ebenfalls Tropfen von 50 Mgrm., ebenso das Ammoniak. Beachtenswerth ist, dass die beiden letzteren Flüssigkeiten, obwohl die eine schwerer, die andere leichter ist als Wasser, dennoch die gleiche Cohäsion haben. Alkohol von 86 p. c. giebt Tropfen von 16 Mgrm., und alle Tincturen, welche aus Alkohol von gleicher Stärke bereitet werden, geben Tropfen von demselben Gewichte. Dagegen wiegen die Tropfen von 60 gradigem Aether nur 11 Mgrm., und das Gleiche gilt von allen ätherischen Tincturen. Alle vegetabilischen Oele haben Tropfen von nahezu 20 Mgrm. Diese Resultate scheinen darzuthun, dass die Cohäsion der Flüssigkeiten durch Auflösung fester Körper nicht wesentlich geändert wird; gleichwohl giebt es

einige Lösungen, wie z. B. Natronlauge von 36° B., deren Tropfen beträchtlich schwerer sind als die von Wasser (64 Mgrm.). In Gemengen von Wasser und Alkohol nimmt das Gewicht der Tropfen mit dem Alkoholgehalte ab, und zwar sind die Differenzen für alkoholarme Flüssigkeiten sehr beträchtlich, wie folgende Tabelle zeigt:

Alkoholgehalt	Gewicht von 20 Tropfen	Differenzen
0 p. c.	1,000 Grm.	0,000 Grm.
1	0,940	0,060
2	0,895	0,045
3	0,858	0,037
4	0,826	0,032
5	0,797	0,029
14	0,640	0,000
15	0,630	0,010
16	0,617	0,013

Diese abgekürzte Tabelle zeigt, dass es möglich ist, den Alkohol in Flüssigkeiten, die viel Wasser und wenig Alkohol enthalten, mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, und dies erscheint gerade deshalb von Wichtigkeit, weil in diesen Fällen die Angaben des Alkoholometers weniger genau sind. Da nach den obigen Angaben die Gegenwart von Zucker und anderen gelösten Substanzen keinen Einfluss auf das Gewicht der Tropfen ausübt, so scheint die Methode ohne Weiteres auf die Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine anwendbar, ohne dass man vorher eine Destillation vorzunehmen braucht. Vf. hat hierüber Versuche angestellt, doch hat er gefunden, dass die Resultate nur annähernd genau sind, ohne Zweifel, weil in den Weinen doch einige Substanzen vorhanden sind, welche die Cohäsion beeinflussen. Zu einem ähnlichen Schlusse ist Duclaux gelangt. Für die gewöhnlichen Weine sind indess die Fehler, wie Vf. gefunden, so schwach, dass Vf. den Tropfenzähler zur Lösung einer speciellen Frage in Vorschlag bringen konnte, der auch schon seit dem 1. Jan. 1872 in Gebrauch ist. Nach seiner Methode hat man das Gewicht einer bestimmten Anzahl, z. B. von 20 Tropfen, zu bestimmen; Duclaux schlägt vor, die Tropfen, welche ein bestimmtes Volumen (5 C.-C.) der zu untersuchenden Flüssigkeit giebt, zu zählen, was weniger genau ist. Denn, wie oben gezeigt, ändert sich das Gewicht der Tropfen verschiedener Zuckerlösungen nicht, obwohl durch den Zuckergehalt die Dichte beträchtlich zunimmt, woraus folgt, dass sich der Tropfen im umgekehrten Sinne ändern muss. In den Weinen variirt aber nun die Menge der gelösten Salze von 20—180 Grm. im Liter. (C. r. **78**. 1147.)

Studien und Untersuchungen über die Sulphide: 2. Sulphide der schweren Metalle,

von

Berthelot.

Die Reactionen des Schwefelwasserstoffes auf die Metallsalze sind je nach der Natur der darin enthaltenen Metalle und Säuren sowie auch nach der Concentration der Flüssigkeit sehr verschieden. Vf. hat bei seinen Untersuchungen zugleich die Wärmetönungen und die Gleichgewichtszustände der Lösungen der Beobachtung unterzogen.

Der Schwefelwasserstoff fällt die *verdünnten Lösungen* der Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, wobei stets Wärme frei wird. Folgende Zahlen beziehen sich auf die Reaction eines Aequivalentes Metallsalz (gelöst in 2 bis 4 Lit.) und eines Aequivalentes HS (gelöst in 8—10 Lit.):

NO_6Pb : +5,7; $C_4H_3PbO_4$: +6,7 NO_6Ag : +22,7;
SO_4Cu : +6,6; $C_4H_3CuO_4$: +9,5 HgCl : +14,5; HgCy : +8,9.

Um den Zustand des Salzes mit dem des Sulphides vergleichbar zu machen, kann man die Resultate auch umrechnen für die Reaction des gelösten Schwefelwasserstoffes auf das *feste und wasserfreie Salz*, wodurch es möglich wird, die Beobachtungen zugleich auch auf die unlöslichen Salze auszudehnen. Für die Blei- und Kupfersalze findet man:

Wasserfreies Salz + HS (8—10 Lit.) = verdünnte Säure + gefälltes Sulphid:
$C_4H_3PbO_4$: + 7,7; NO_6Pb : +1,6 ; PbCl : + 3,7; SO_4Pb : +2,7;
$C_4H_3CuO_4$: +10,7; CuCl : +1,3 ungef.; SO_4Cu : +14,7, etc.

In Wirklichkeit existiren die Kupfersalze in ihren verdünnten Lösungen als bestimmte Hydrate; allein wenn man diesen Umstand bei der Rechnung berücksichtigt, indem man von krystallisirten Hydraten ausgeht, so ändert sich das Zeichen der Resultate nicht, da das Sulphat, das Chlorür und das Acetat immer noch +6,5 bis +8 und 9,5 Wärme entwickeln. Die wasserfreien Quecksilbersalze geben mit Schwefelwasserstoff folgende Wärmetönungen:

HgCl : +13,3; HgCy : +7,4; HgJ : +1,0.

Diese drei Reactionen finden in der That statt und sind vollständig; nur das Jodquecksilber verlangt eine längere Berührung und einen grossen Ueberschuss des Schwefelwasserstoffes wegen der Cohäsion und wahrscheinlich auch wegen der Entstehung eines intermediären Jodosulphides, dessen Bildungswärme, so schwach sie immer auch sein mag, die Menge +1,0 compensirt. Was endlich die festen Silbersalze betrifft, so zeigen sie kein wesentlich verschiedenes Verhalten von den gelösten:

NO_6Ag (fest) + HS (gelöst) = NO_6H (verdünnt) + AgS : +17,0;

allein die unlöslichen Salze dieses Metalles verdienen doch eine besondere Beachtung. Vergleicht man die Wärmetönungen, welche bei den Reactionen zwischen den verschiedenen Wasserstoffsäuren und dem Silberoxyd eintreten, so hat man

HS (verdünnt)	+	AgO (gefällt)	=	AgS (gefällt)	: +27,8
HCl „	+	„	=	AgCl „	+20,6 bis +20,9
HBr „	+	„	=	AgBr „	+25,1 bis +25,5
HJ „	+	„	=	AgJ „	+28,3 bis +31,8.

(Die Variationen hängen von der Cohäsion der Niederschläge ab, welche mit der Zeit zunimmt.)

Es folgt aus diesen Zahlen, dass der gelöste Schwefelwasserstoff Chlorsilber und Bromsilber vollständig in Schwefelsilber umwandeln muss, was ja auch der Versuch bestätigt, und zwar ebensowohl für das frisch gefällte Chlorid und Bromid als auch für die getrockneten Verbindungen; in dem letzteren Falle wurde allerdings durch den hornartigen Zustand der Haloidverbindungen die Reaction sehr erschwert. Das Jodsilber dagegen scheint nach dem obigen Resultate von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt werden zu können. Gleichwohl ergiebt der Versuch, dass ein Angriff unter Entstehung von Jodsulphid beginnt, ohne dass jedoch eine vollständige Umwandlung in Sulphid eintritt. Ein grosser Ueberschuss von Jodsilber, mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff geschüttelt, beseitigt den Geruch des letzteren, wogegen eine conc. Lösung von Jodkalium, mit etwas Schwefelwasserstoff und darauf mit einer Spur salpeters. Silbers versetzt, nur einen gelben Niederschlag giebt, welcher sich wieder in der Flüssigkeit löst. Alle diese Erscheinungen dürften auf die Entstehung des Jodsulphides zurückzuführen sein. Ueber das Verhalten der festen Metallsalze zu gasförmigem Schwefelwasserstoffe stellt Vf. folgende Rechnungen auf, und zwar zunächst für die Acetate:

$C_4H_3PbO_4$ (fest) + HS (Gas) = $C_4H_4O_4$ (Gas) + PbS : +3,3
$C_4H_3CuO_4$ (fest) + HS (Gas) = $C_4H_4O_4$ (Gas) + CuS : +6,6.

Auch hier ist das Zeichen der Reaction dasselbe, wie bei der Einwirkung des gelösten Schwefelwasserstoffes; die Reaction muss also stattfinden, was auch durch den Versuch bestätigt wird. Für die Chloride des Bleies, Kupfers und Quecksilbers dagegen erhält man negative Werthe:

PbCl (fest) + HS (Gas) = HCl (Gas) + PbS : —11,3
CuCl „ + HS „ = HCl „ + CuS : — 2,0
HgCl „ + HS „ = HCl „ + HgS : — 1,7.

Diese letzteren Zahlen deuten an, dass das Schwefelwasserstoffgas auf die festen Chloride nicht einwirken kann, dass dagegen die umgekehrten Reactionen möglich sein müssen. Mit anderen Worten Schwefelwasserstoff vermag die Chloride des Bleies, Kupfers und Quecksilbers in verdünnter Lösung zu zersetzen, während umgekehrt gasförmiger Chlorwasserstoff die entsprechenden Sulphide zersetzt. Uebrigens muss die letztere Reaction auch noch mit wässriger Chlorwasserstoffsäure möglich sein, welche Chlorwasserstoffanhydrid enthält (rauchende Säure), und selbst noch bis zu einem Grade der Verdünnung, bei welchem in der Flüssigkeit ein bestimmtes Hydrat von der Zusammensetzung $HCl + 6H_2O_2$ existirt (vgl. C.-Bl. 1873. 571). Jede Flüssigkeit, welche concentrirter ist als diese, muss die genannten Sulphide zersetzen. Für das Verhalten des Schwefelsilbers gegenüber den Wasserstoffsäuren ergeben sich folgende Rechnungen:

$$\left\{\begin{array}{llll} AgS\ (gefällt) + HCl\ (Gas) & = AgCl + HS\ (Gas) & : + & 8{,}2 \\ \quad " \quad + HBr\ " & = AgBr + HS\ " & : + & 15{,}3 \\ \quad " \quad + HJ\ " & = AgJ + HS\ " & : + & 21{,}3. \end{array}\right.$$

Diese Folgerungen der Theorie werden durch den Versuch bestätigt. Denn rauchende Chlorwasserstoffsäure zersetzt in der Kälte die Sulphide des Bleis, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; ebenso verhalten sich die rauchende Brom- und Jodwasserstoffsäure zum Schwefelsilber. Auch die natürlichen Sulphide des Bleies, Silbers und Antimons werden durch rauchende Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Für den Bleiglanz hat Vf. nachgewiesen, dass dabei eine beträchtliche Wärmeentwickelung stattfindet trotz des Auftretens von gasförmigem Schwefelwasserstoff. Diese Resultate stimmen übrigens mit den vom Vf. schon früher (a. a. O.) gemachten Angaben über das Schwefelantimon überein. Die Umkehrung der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff lässt sich auf eine elegante Weise als *Vorlesungsversuch* demonstriren. Wenn man ein Schwefelmetall (Schwefelblei, Schwefelkupfer oder Schwefelsilber) mit conc. Chlorwasserstoffsäure behandelt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zu gleicher Zeit ein gelöstes Chlorid, überschüssige Säure und Schwefelwasserstoff enthält, welcher in geringer Menge von der Lösung absorbirt bleibt. Verdünnt man darauf die Flüssigkeit ganz allmälig mit Wasser, ohne zu warten, bis der Schwefelwasserstoff entwichen ist, so tritt ein Punkt ein, wo die Reaction des letzteren auf das gelöste Metallsalz unter Entstehung eines schwarzen Niederschlages erfolgt.

Die Bleisalze zeigen noch einige Eigenthümlichkeiten, welche Beachtung verdienen. Bleiglanz wird noch von einer wässrigen Chlorwasserstoffsäure angegriffen, welche um die Hälfte mehr Wasser enthält als diejenige Verdünnung, welche dem Säureanhydrid entspricht. Frisch gefälltes Schwefelblei erleidet selbst noch durch eine Säure von der Zusammensetzung $HCl + 20H_2O_2$ einen Angriff. Die Umkehrung der Reaction unter Regeneration von schwarzem Sulphid durch Verdünnung tritt erst ungefähr bei 40 H_2O_2 ein; überdies erfolgt die Bildung des Niederschlages nicht momentan, sondern meist erst nach einigen Minuten. Wenn die Chlorwasserstoffsäure in sehr grossem Ueberschusse und der Schwefelwasserstoff nur in geringer Menge vorhanden ist, entsteht zunächst ein röthlicher Niederschlag (Chlorosulphid), welcher sich bald schwärzt; wenn zu wenig Schwefelwasserstoff vorhanden ist, so tritt die Rückbildung von Schwefelblei selbst bei der grössten Verdünnung gar nicht ein.

Diese Reactionen deuten auf specifische Gleichgewichtszustände zwischen Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelblei und Chlorblei hin, Zustände, welche durch die relativen Mengen des Wassers bedingt sind, d. h. es handelt sich um Reactionen, die den Bleisalzen eigenthümlich und unabhängig von dem Chlorwasserstoffanhydrid sind. Ob hierbei Spuren eines löslichen Bleisulphhydrates, PbS, HS, vergleichbar mit den alkalischen Sulphhydraten entstehen, oder ob sich geringe

Mengen eines Chlorhydrates von der Formel PbCl,HCl bilden (eine Verbindung, welche dem krystallinischen Jodsilber-Jodhydrat analog sein würde, bei dessen Entstehung im gelösten Zustande aus Jodwasserstoff und festem Jodsilber nach des Vfs. Versuchen die sehr beträchtliche Wärmeentwickelung von +15,0 Cal. stattfindet), will Vf. unentschieden lassen. Allein so viel lässt sich sagen, dass diese specifischen Gleichgewichtszustände der Bleisalze auf die Entstehung einer Verbindung hinweisen, welche durch Wasser progressive Zersetzung erleidet, ähnlich wie die Doppelsalze und die sauren Salze. Auch für andere Metallsalze, besonders für die des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls und des Zinkoxydes werden sich analoge Erscheinungen zeigen.

Was zunächst die Zinksalze betrifft, so ist bekannt, dass die neutralen Lösungen des Acetates, des Chlorides und des Sulphates theilweise durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Die Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure verhindert die Fällung vollständig, weil diese Säuren das Schwefelzink lösen, was bei der Essigsäure nicht der Fall ist. Folgende sind die Wärmetönungen:

Acetat $\begin{cases} C_4H_3ZnO_4 \text{ (1 Aeq. = 2 Lit.)} + HS \text{ (1 Aeq. = 10 Lit.)} & +1{,}81 \\ C_4H_3ZnO_4 \text{ (trocken)} + HS \text{ (Gas)} = C_4H_4O_4 \text{ (Gas)} + ZnS & +3{,}0. \end{cases}$

Hieraus folgt, dass die durch diese beiden Gleichungen ausgedrückten Reactionen eintreten müssen.

Chlorid $\begin{cases} ZnCl \text{ (gelöst)} + HS \text{ (gelöst)} = HCl \text{ (verdünnt)} + ZnS : -0{,}2 \\ ZnCl \text{ (wasserfrei)} + HS \text{ (Gas)} = HCl \text{ (Gas)} + ZnS : -7{,}7. \end{cases}$

Die zweite Reaction ist unmöglich; die erstere kann unter geringfügigen äusseren Einflüssen eintreten.

Sulphat $SO_4Zn \text{ (gelöst)} + HS \text{ (gelöst)} = SO_4H \text{ (verdünnt)} + ZnS : -2{,}1.$

Es scheint hiernach, dass diese Reaction nicht möglich ist; gleichwohl findet sie, wenn auch unvollkommen, statt, und zwar, wie nach der Theorie vorauszusehen ist, unter Absorption von Wärme. Vf. hat gefunden, dass bei der Einwirkung von SO_4Zn (1 Aeq. = 2 Lit.) auf HS (1 Aeq. = 10 Lit.) ein Niederschlag von Schwefelzink entsteht unter einer Wärmetönung, welche allmälig auf −0,8 bis −1,10 steigt. Aber es genügt, die Lösungen stark durch Schwefelsäure anzusäuern, um die Entstehung des Niederschlages zu vermeiden. Durch diesen Umstand erklärt sich die Reaction. Vf. schreibt sie der chemischen Einwirkung des Lösungsmittels zu, und zwar in dem Sinne, dass die neutralen Salze des Zinks unter dem Einflusse von Wasser eine partielle Zersetzung erleiden, indem sie sich in basische und saure Salze spalten, welche zugleich nebeneinander in einer Flüssigkeit existiren. Beim essigs. Zink ist dieses Verhalten evident und lässt sich durch langsame Abscheidung des basischen Salzes erkennen. Vf. hat nun früher (Ann. Chim. Phys. [4] 30. 158, 194 u. 195) gezeigt, dass die Bildung basischer Salze aus neutralen Salzen u. Metalloxyden in der Regel mit einer sehr geringen Wärmeentwickelung verbunden ist. Deshalb wird sich das basische Zinksalz, mit Schwefelwasserstoff behandelt, in Sulphid und neutrales Salz umsetzen, wobei nahezu so viel Wärme entwickelt wird, als dem in dem basischen Salze enthaltenen überschüssigen Oxyde entspricht; hierdurch wird neutrales Salz regenerirt, allein da dieses sich wiederum in Berührung mit einer grossen Menge Wasser befindet, erleidet es abermals eine partielle Zersetzung in saures Salz, welches sich dem schon gebildeten beimischt, und in basisches Salz. Das letztere wird von Neuem durch Schwefelwasserstoff zersetzt etc., bis die Flüssigkeit einen so grossen Ueberschuss von freier Schwefels. enthält, welcher alle weitere Zersetzung des neutralen Salzes durch das Wasser unmöglich macht. In der zersetzenden Einwirkung des Wassers auf das neutrale Salz liegt also die Ursache der beobachteten Wärmeabsorption, genau so wie bei den Wechselzersetzungen, welche eintreten, wenn gelöste Salze aus starken Säuren und schwachen Basen mit Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren gemischt werden, sowie auch bei der Fällung der metallischen Carbonate (vergl. d. Vfs. Untersuchung über die Bildung der Niederschläge

C. r. 73. 1162). Diese zersetzende Wirkung des Wassers konnte Vf. bei der Besprechung der Reactionen des Schwefelwasserstoffes auf die Kupfer-, Bleisalze etc. übergehen, weil hier beide Reactionen einander unterstützen.

Die Salze des Manganoxyduls dürften der Theorie nach durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt werden; denn

MnO (gefällt)	+ SO_4H (verdünnt)	+13,5
„	+HCl (verd.)	+11,8
„	+ $C_4H_4O_4$ (verd.)	+11,0
„	+HS (verd.)	+ 5,1

Umgekehrt muss das Schwefelmangan sich in allen verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wärme lösen. Dasselbe gilt für die Eisenoxydulsalze, was sich auch in den meisten Fällen bestätigt. Indess wird doch, wie bekannt, das gelöste essigs. Manganoxydul durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelmangan und Wärmeabsorption zersetzt. Die Anfangs klare Flüssigkeit wird nach Verlauf einer Viertelstunde weisslichtrübe, der Niederschlag nimmt mehr u. mehr zu, färbt sich fleischroth, und gleichzeitig steigt die Wärmeabsorption allmälig. Nach Verlauf von 6 Minuten fand Vf. —1,0 Cal. Allein damit ist die Reaction noch nicht vollendet. Die filtrirte Flüssigkeit, welche noch Schwefelwasserstoff u. Manganoxydulsalz gelöst enthält, trübt sich abermals unter Abscheidung einer neuen Menge von Schwefelmangan. Andererseits löst sich das gebildete Schwefelmangan in überschüssiger Essigsäure wieder, welche, wenn sie gleich Anfangs hinzugefügt wird, den Eintritt der Reaction verhindert. Diese Verhältnisse, welche ganz den beim schwefels. Zink beobachteten entsprechen, kündigen die Existenz verwickelter Gleichgewichtszustände an, welche sich zwischen Wasser, Essigsäure, Schwefelwasserstoff u. Manganoxydul herstellen. Auch dürften sie wohl auf die Entstehung eines basischen Manganacetates zurückzuführen sein, welches sich wie dort unter dem Einflusse des Wassers bildet. Uebrigens ist Vf. geneigt, anzunehmen, dass das Mangan und das Zink, welche dem Magnesium in vieler Beziehung so nahe stehen, wie dieses Sulphhydrate zu bilden im Stande sind: MnS,HS; ZnS,HS, die den alkalischen Sulphhydraten entsprechen würden und allmälig unter dem Einflusse des Wassers in Schwefelwasserstoff, welcher sich löst, und Metallsulphid, welches sich niederschlägt, zersetzt werden. Die Wärmemenge, welche sich bei der Entstehung dieser Verbindungen entwickelt, würde diejenige des Manganacetates übertreffen, ohne doch die des Chlorides oder Sulphates zu erreichen. Das ameisens. Manganoxydul, dessen Wärmetönung bei seiner Bildung aus Säure und Base zwischen der des Sulphates und Acetates die Mitte hält (C.-Bl. 1873. 603), giebt für die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes die Grenze ab; seine Lösungen erleiden durch Schwefelwasserstoff nur eine ganz geringe Trübung. Welchen Werth man immerhin diesen Erklärungen beilegen möge, so steht doch die Thatsache der Bildung des Schwefelzinks und des Schwefelmangans unter Absorption von Wärme in gewissen Fällen fest; es darf gleichfalls als bewiesen angesehen werden, dass dieser Umstand durch den Eintritt von Gleichgewichtszuständen, bei denen die zersetzende Einwirkung des Wassers eine Rolle spielt, erklärt werden muss, — Zustände, auf deren Existenz Vf. schon bei seinen Untersuchungen über die schwachen Säuren, über die Metallsalze, über die Bildung der Niederschläge hingewiesen und überhaupt sehr häufig seit seinen ersten Arbeiten über die Zersetzung der Aether im J. 1854 die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Wenn dagegen Bedingungen für den Eintritt solcher eigenthümlichen Gleichgewichtszustände (die unabhängig von der Hauptreaction sind) ermangeln, so sind die Erscheinungen nur durch das thermische Zeichen der Reaction bestimmt, mag es sich nun um die Fällung von Schwefelmetallen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien aus verdünnten Lösungen oder um die umgekehrten Zersetzungen metallischer Sulphide durch conc. Säuren handeln. (C. r. 78. 1247.)

Technische Notizen.

Die Kohlenproduction des deutschen Reiches und der Antheil Preussens betrug in den Jahren 1862 bis 1871.

1. An Steinkohlen.

In den Jahren	Deutschland Production Ctr.	Deutschland Werth Thlr.	Preussen Production Ctr.	Preussen Werth Thlr.
1862	311,525560	27,699298	270,391194	23,503695
1863	338,134152	28,489558	298,724980	24,267588
1864	388,179637	33,519080	339,308882	28,514968
1865	435,694169	40,176364	379,946072	34,107386
1866	432,594926	42,410038	381,079893	35,972854
1867	576,161426	45,804734	420,571116	39,157936
1868	514,095157	48,597029	454,630648	41,696089
1869	535,487365	51,928403	475,221881	44,795325
1870	527,905390	54,512360	466,324753	46,038624
1871	587,465446	72,783765	519,340875	60,914635

Die Production von 1862—1866 der 1866 neu erworbenen Provinzen ist mit derjenigen Preussens zusammengefasst. Die Productionsmenge betrug 1871 88,5 p. c. (Preussen 92 p. c.) mehr als 1862; der Werth derselben hingegen 162 p. c. (Preussen 159 p. c.) mehr. Die Zahl der Arbeiter betrug 1871 150,005, davon Preussen 131,575.

2. An Braunkohlen.

In den Jahren	Deutschland Production Ctr.	Deutschland Werth Thlr.	Preussen Production Ctr.	Preussen Werth Thlr.
1862	101,687984	4,703363	79,793624	3,587395
1863	109,189899	5,061241	84,198718	3,901638
1864	124,078356	5,850176	97,167537	4,545366
1865	135,161139	6,594571	104,846793	5,097975
1866	130,661182	6,282697	102,010586	4,878684
1867	139,896358	6,683681	110,207562	5,234247
1868	143,487300	6,660840	112,046468	5,166250
1869	151,390897	7,017227	120,293754	5,525270
1870	152,104684	7,351039	122,330423	5,779921
1871	169,664979	8,757548	137,524902	6,965931

Die Productionsmenge der Braunkohlen von 1871 steigerte sich gegen 1866 um 66,8 p. c. (Preussen 72,3 p. c.). Der Werth um 85,8 p. c. (Preussen 94,2 p. c.). Die Zahl der Arbeiter betrug 1871 23,652, davon 16,863 auf Preussen.

Die Production Mecklenburgs von 1862—1868 ist in dieser Tabelle nicht mit inbegriffen. Die Zahlen würden aber wenig alterirt werden, da Mecklenburg von 1869—1871 jährlich im Durchschnitte nur 81,948 Ctr. im Werthe von 6370 Thlr. producirt hat.

In dem Jahre 1872 hat Preussen nach der „Statistik des Berg-, Hütten- und Salinenbetriebes“ producirt Steinkohlen 590,475,512 Ctr. = 85,118828 Thlr. oder 4,32 gr. pro Centner, Braunkohlen 148,992,730 Ctr. = 7,957125 Thlr. oder 1,60 gr. pro Centner, zusammen also 739,468242 Ctr. im Werthe von 93,075953 Thlr.

Die Steinkohlenproduction hat also gegen 1871 um 71,134637 Ctr. und 24,204193 Thlr. zugenommen (resp. 13,7 und 39,7 p. c.). Die Braunkohlenförderung wuchs um 11,467828 Ctr. oder 8,3 p. c., ihr Werth um 991,194 Thlr. oder 14,1 p. c. (Ztschr. f. Gew., Handel und Volkswirthsch. des Oberschles. B.- u. Hüttenver.; B.- u. Hüttenm.-Ztg. 33. 175.)

Die Steinkohlenproduction Englands betr. im J. 1872 in 3001 Werken 2469,946,320 Ctr. (Ebendas. 172.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 22. **Chemisches** 3. Juni 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. — Wochenbericht. — Ueber die Kältemischungen, von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Mendelejew und **Kirpitschew**, Ueber die *Zusammendrückbarkeit der Luft*. Die Versuche beziehen sich auf Drucke zwischen 0,5 und 650 Mmtr. Es ergab sich: 1. Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz ist ebenso wenig anwendbar für Luft bei geringem Drucke, wie für Luft bei hohem Drucke. 2. Die Luft weicht im Verhältnisse der Verminderung des Druckes immer mehr von diesem Gesetze ab, und daher widerlegen diese Beobachtungen die allgemein herrschende Meinung, dass sich die Gase nach Maassgabe der Verminderung des Druckes immer mehr dem vollkommenen Zustande nähern. 3. Die Abweichungen der Luft von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei geringem Drucke sind nicht in der Art, wie sie REGNAULT für Drucke, die eine Atmosphäre überschreiten, fand, sondern so, wie er sie für den Wasserstoff bestimmte, und zwar nach Verhältniss der Abnahme des Druckes verringert sich das Product P. V (Druck und Volum). Diese Verringerung ist so bedeutend, dass, wenn man 650 Mil. P. V = 1 annimmt, man P = 0,5 Mil., P. V = 0,6 erhält. 4. Die Abweichung von dem Gesetze übertrifft bedeutend die möglichen Beobachtungsfehler. (Ber. Chem. Ges. **7**. 486.)

A. Cazin, Ueber *Wärmeerzeugung* durch Magnetismus. (L'Instit. 1874. 122.)

Dove, Ueber das mittlere *Fortschreiten ungewöhnlicher Wärmeerscheinungen* über die Erdoberfläche. (Berl. Monatsber. 1874. 118.)

Siemens, Ueber ein von ihm construirtes *Capillar-Galvanoskop*. (Berl. Monatsber. 1874. 157.)

Stöckmann, Eine *neue Gaslampe*. Dieselbe wird vom Vf. empfohlen in Fällen, wo nur ein schwacher Gasdruck zur Verfügung steht. Das Gas strömt durch eine geeignete zu einer Spitze ausgezogene Röhre in ein darüber angebrachtes Rohr (schmiedeeisernes Gasleitungsrohr) von passender Länge. Dieses Rohr kann mittels eines Trägers höher u. tiefer gestellt werden, wodurch sich der Luftzutritt leicht reguliren lässt. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 27.)

A. Gawalovski, *Sediment-Scheider*. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 29.)

R. Gscheidlen, Ein Apparat, der gestattet, *Mischungen bei Abschluss atmosphärischer Luft* vorzunehmen. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 25.)

H. Dornbusch, *Spirituslampe zur Erzeugung von Weissglühhitze*. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 28.)

3. Anorganische Chemie.

T. L. Phipson, Ueber *Schwefelcyanammonium* und *Schwefelcyan*. Die conc. wässrige Lösung des ersteren löst Jod, und aus dieser Lösung scheidet sich durch Verdünnen und Erhitzen das Schwefelcyan als glänzend gelbes Pulver ab. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelcyanammoniums soll man die Lösung desselben mit Salzsäure ansäuern, ihr

ein Gemisch von gleichen Aequival. Kupfer- und Eisenvitriol zusetzen, den Niederschlag $(Cu_2CNS)_2$, trocknen und wägen. (Chem. N. **29**. 160.)

A. W. Hofmann, *Flüssiger Phosphorwasserstoff*. Die Darstellung desselben gelingt leicht, wenn man der Vorschrift von P. Thenard folgt. Vf. bedient sich zu dem Ende eines U-Rohres mit starken Glaswänden von 3—4 Mmtr. Durchmesser, dessen umgebogene Schenkelenden mit Glashähnen versehen sind. Dasselbe ist mit einer Kältemischung von etwa —16 bis 20° umgeben. Der aus 30—50 Grm. (möglichst frisch bereitetem) Phosphorcalcium langsam entwickelte Phosphorwasserstoff ist hinreichend, um in dem Bug eine durchsichtige Schicht der flüssigen Verbindung abzusetzen, welche für den Zweck der *Vorlesung* genügt. Die Entwickelungsflasche trägt eine schief durch den Kork tretende weite Röhre, welche unter der Oberfläche des Wassers von etwa 60° mündet, und durch welche man die Stückchen Phosphorcalcium einwirft. Eine halbe bis dreiviertel Stunden genügen für eine Operation. Während sich die flüssige Verbindung ansammelt, entweicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Verdrängt man dasselbe durch einen Kohlensäurestrom, so tritt nach einigen Augenblicken an die Stelle der glänzenden Flamme ein kaum leuchtender Kegel grünlichen Lichtes von so geringer Temperatur, dass sich eine Kerze an demselben nicht mehr entzünden lässt. Er ist der in dem Kohlensäurestrome verdunstete flüssige Phosphorwasserstoff, welcher mit der Luft in Berührung verbrennt. Nunmehr wird die Kohlensäure wieder durch einen Strom brennbaren Gases, Wasserstoff z. B., ersetzt, und schon nach wenigen Augenblicken erscheint wieder eine leuchtende Flamme, welche von der des Phosphorwasserstoffgases nicht zu unterscheiden ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 531.)

H. Laspeyres, Mittheilung über *künstliche Antimon-Krystalle*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 305.)

Mac Ivor, Ueber *Antimontribromid*. Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man gepulvertes metallisches Antimon mit wasserfreiem Brom mischt und dann destillirt. Ferner entsteht es beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Antimonsulphat mit trocknem Bromkalium. (Chem. N. **29**. 179.)

A. W. Hofmann, *Oxydirende Wirkung der Kohle*. Der in den Poren fein zertheilter Thierkohle verdichtete Sauerstoff kann oxydirende Wirkungen äussern, wie die Umwandlung des Leukanilins in Rosanilin (s. u. S. 343) zeigt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 530.)

P. A. Favre, Untersuchungen über den *Wasserstoff*. Anknüpfend an seine früheren Untersuchungen über die Elektrolyse der Säuren (1866) und über die Occlusion des Wasserstoffes durch Palladium (C.-Bl. 1870. 497), ferner an seine neuesten Mittheilungen über die Absorption von Wasserstoff durch Platinschwarz (C.-Bl. 1874. 259) hat Vf. thermische Untersuchungen über die Fixation von Wasserstoff durch Platin u. Palladium ausgeführt, welche Folgendes ergeben. Die beiden Metalle verhalten sich dem Wasserstoffe gegenüber ganz verschieden. Durch Platin wird letzterer condensirt, ohne chemische Aenderung zu erleiden. Durch Palladium dagegen erfährt er eine allotropische Modification, ehe er sich mit demselben verbindet. Die Verbindung von Palladiumwasserstoff ist eine *explosive* Legirung. Wenn das Metall bis zur vollständigen Sättigung mit Wasserstoff beladen ist, so wird es (wie bekannt) in Berührung mit Luft glühend unter Entwickelung von Wasserdampf. Von dieser allotropischen Umwandlung des Wasserstoffes kann man sich leicht Rechenschaft geben. Wenn man erwägt, dass der gewöhnliche Wasserstoff bei seiner Fixation durch Platinschwarz ungefähr 20000 Cal. entwickelt, so kann man in der Wärmetönung, welche die Condensation dieses Gases, und in der Wärmetönung, welche die Verbindung des *activen* (elektrolytischen) Wasserstoffes mit dem Palladium begleitet, einen Ausdruck für die Wärmemenge finden, welche der allotropischen Umwandlung des gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoffes entspricht. Es ergeben sich hieraus für den gewöhnlichen Wasserstoff analoge Verhältnisse, wie für die Umwandlung des Sauerstoffes unter dem Einflusse des elektrischen Stromes oder wie für die Transformation des rothen Phosphors in gewöhnlichen etc. (C. r. **78**. 1257.)

W. Crookes, Ueber das *Atomgewicht des Thalliums*. (Chem. N. **29**. 147. 157.)

W. N. Hartley, Ueber *Kobaltbromür* und *-Jodür*. (Chem. N. **29**. 161.)

C. H. Piesse, Ueber die *Löslichkeit von Chlorblei in Glycerin*. Reines Glycerin löst 1,995 p. c. Chlorblei, mit gleichen Theilen Wasser gemischt 1,32 p. c., mit 3 Thln. Wasser gemischt 1,036 p. c., und endlich Glycerin, welches 87,5 p. c. Wasser enthält, nur 0,91 p. c. Chlorblei. (Chem. N. **29**. 161.)

H. Pellet, Ueber die *Einwirkung von reinem Wasserstoffe auf salpeters. Silber*. Wegen mancher widersprechenden Angaben über diesen Gegenstand und namentlich mit Bezug auf die neuesten Mittheilungen von Russell (C.-Bl. 1874) hat Vf. völlig reines Wasserstoffgas auf mehr oder weniger verdünnte, neutrale, alkalische und saure Lösungen von reinem Silbernitrate sowohl in der Kälte als auch in der Wärme einwirken lassen und Folgendes festgestellt. Eine neutrale oder schwach saure Lösung wird durch reines Wasserstoffgas weder in der Kälte noch in der Wärme reducirt; sie bleibt völlig klar. Die Lösung des geschmolzenen Nitrates dagegen giebt anfänglich eine schwache Trübung, und zwar

um so stärker, je conc. sie ist. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages wird durch weiter fortgesetzte Einleitung von Wasserstoffgas keine Reaction mehr hervorgebracht. Dies rührt daher, dass das geschmolzene Silbernitrat schwach alkalisch reagirt, in Folge eines geringen Gehaltes an Silberoxyd. Nachdem dieses durch reinen Wasserstoff reducirt und die Lösung dadurch neutral geworden ist, hört die Einwirkung des Wasserstoffgases auf. Auch saure Lösungen werden durch reinen Wasserstoff nicht verändert. Ferner hat Vf. gezeigt, dass Silbernitrit (Russell a. a. O.) bei Gegenwart von Salpetersäure, besonders in der Wärme, nicht bestehen kann. (C. r. **78**. 1132.)

4. Organische Chemie.

Reihe der fetten Körper.

A. Steiner, Ueber *Dibrommethan*. Dasselbe wurde durch Erhitzen von Brommethan mit Brom erhalten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 507.)

A. Steiner, Ueber *gebromte Aether der Essigsäure*. 1 Mol. essigs. Methyl wurde mit etwas mehr als 5 Atom Brom gemischt, eingeschlossen und mehrere Stunden lang auf 170° erhitzt. Man erhielt eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_3Br_6O_2$, welche einem essigs. Methyl entspricht, in dem alle Wasserstoffatome durch Brom ersetzt sind. Schmelzp. 86—87°, der Körper zersetzt sich leicht und schnell mit Alkalien; alkoholisches Ammoniak erzeugt humusartige Substanzen. — In gleicher Weise wurde auch die Einwirkung des Broms auf das essigs. Aethyl untersucht und dabei Bromäthyl und Dibromessigs. erhalten. Bei der Destillation des gemischten Reactionsproductes erhielt man nur sehr geringe Mengen eines Productes, welches sich als *fünffach gebromtes essigs. Aethyl*, $C_4H_3Br_5O_2$, erwies. (Ber. Chem. Ges. **7**. 504.)

E. Sell und **M. Salzmann**, Ueber die Einwirkung von *Brom auf Natriumäthylat*. Hierbei bildet sich, unter Anwendung gleicher Moleküle, hauptsächlich Aethylbromid, Alkohol, Essigäther und eine nicht unbeträchtliche Menge von monobromessigsaurem Aether, so dass man den Vorgang durch folgende, zugleich verlaufende Reactionen erklären kann:

$$2\,2\,C_2H_5ONa + 4\,Br = C_2H_5Br + C_2H_3OOH + 2\,NaBr + HBr$$
$$C_2H_5ONa + C_2H_3O.OH + HBr = C_2H_3O.O.C_2H_5 + NaBr + H_2O$$
$$C_2H_5ONa + HBr = C_2H_5OH + NaBr$$
$$C_2H_3OOC_2H_5 + Br_2 = C_2H_2BrOOC_2H_5 + HBr.$$

Anders verhält es sich, wenn man einen Ueberschuss von Brom anwendet. Neben Ameisensäure, Essigsäure, Alkohol, monobromessigs. Aethyl erhielten die Vff. alsdann als Hauptproduct eine schwere farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von süsslichem Geruche und Geschmacke, deren Siedepunkt bei 150° lag und welche bei 0° zu einer Krystallmasse erstarrte. Die Analyse ergab, dass dieselbe zweifach gebromtes Aethenbromid, $C_2H_2Br_4$, war. In diesem Falle bildet sich vielleicht zuerst Aethenbromid nach der Gleichung:

$$2C_2H_5ONa + 6\,Br = C_2H_4Br_2 + C_2H_4O_2 + 2\,NaBr + 2\,HBr,$$

das durch weitere Bromirung in den Körper $C_2H_3Br_4$ übergeht; das Auftreten der anderen Körper erklärt sich, wenn man die vorher erwähnten Reactionen ins Auge fasst. (Ber. Chem. Ges. **7**. 496.)

Wm. G. Mixter, Zur Kenntniss der *Abkömmlinge des Natriumessigäthers*. Vf. hat die Einwirkung von Isobutyljodid auf Natriumessigäther studirt Seine Untersuchungen sind jedoch noch nicht zum Abschlusse gelangt. Es wurden erhalten: *mono-* und *dibutylirtes Aethylacetoacetat* und *isobutylirtes Aceton*. — Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumessigäther erhielt Vf. einen Körper, der in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der von Geuther entdeckten *Aethyldiacetsäure (Aethylacetoacetsäure)* übereinstimmt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 499.)

F. Salomon, Ueber *Isocyankohlensäureäther*. Die Existenz des von Weddige entdeckten Cyankohlensäureäthers liess vermuthen, dass auch eine diesem Körper isomere Verbindung, $N\equiv C-COOC_2H_5$, zu gewinnen sei. Die allgemeine Reaction, welche Hofmann zur Darstellung der bekannten Isonitrile angegeben hat, schien geeignet, in den Besitz dieses Körpers zu gelangen. In der That, lässt man eine Lösung von Urethan u. Chloroform in Alkokol allmälig auf gepulvertes Kalihydrat fliessen, so tritt sofort unter stürmischer Reaction der den Isonitrilen eigenthümliche Geruch auf. Vf. wiederholte den Versuch im Grossen, musste aber von der Vollendung desselben absehen, weil durch Einathmung des flüchtigen Körpers seine Gesundheit schwer geschädigt wurde. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 298.)

Personne, Ueber die *Aufbewahrung des Chloralhydrates*. Der stechende Geruch, welchen das Chloralhydrat nach einiger Zeit annimmt, besonders wenn es in geschlossenen

Gläsern aufbewahrt wird, rührt von Chlorkohlenoxydgas her. Auch das Chloroform nimmt bisweilen diesen Geruch an, was nur daher rühren kann, dass es Spuren von Chloral enthält. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 286.)

E. Neison, Ueber die *Destillation des ricinolsauren Natrons*. Wenn man Ricinusöl mit überschüssigem Aetznatron verseift, die Seife aussalzt und dann erhitzt, so erhält man eine bei 172—176° destillirende Flüssigkeit, welche aus *Methyläthylketon* besteht. Wenn man bei der Verseifung überschüssiges Oel anwendet, so erhält man sehr wenig Destillat unter 200°, welches bei der Fractionirung viel *Heptylaldehyd* giebt. (Chem. N. **29**. 161.)

L. Carius, Bemerkungen über die *Zusammensetzung des glykolsauren Calciums*. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 303.)

N. Tawildarow, Ueber die Einwirkung von *Phosphorpentabromid auf Acetaldehyd*. Vf. hat die Versuche von Würtz und Frapolli (C.-Bl. 1858. 757) wiederholt und dabei die Bildung der Verbindung $C_2H_4O.C_2H_3OBr$ beobachtet. Dieser Körper kann nicht destillirt werden und giebt mit Natriumäthylat Essigsäure und Acetal. Man erhält bei dieser Reaction nicht die geringste Menge von Bromäthyliden. Schmilzt man die Producte der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd in eine Röhre ein und erhitzt auf 180° 10 Stunden lang, so erhält man unter anderen Producten eine geringe Menge von Bromäthylen, so dass unter diesen Bedingungen sich keine Umlagerung vollzieht, wie dies Carius annahm; sondern es erfolgt nach der Meinung des Vfs. eine sehr tiefe und complicirte Reaction. (Ber. Chem. Ges. **7**. 488.)

P. Kretzschmar und **F. Salomon**, Ueber die Einwirkung von *Chloriden auf Amide*. Erhitzt man Urethan mit Acetylchlorid in zugeschmolzenen Röhren bis auf 110°, so erhält man unter Abspaltung von Salzsäure einen in schönen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher in Aether, Alkohol und Wasser löslich ist. Schmelzpunkt = 77—78°. Die Analyse gab mit der Formel des *Acetylurethans* $= NH\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$ genau stimmende Zahlen. In gleicher Weise erhält man das *Acetyloxamethan* $= NH\begin{matrix}COCH_3\\C_2O_2OC_2H_5\end{matrix}$, wenn man Oxamethan mit Acetylchlorid in Röhren einschliesst und auf 120—130° erhitzt. Es ist dies wahrscheinlich derselbe Körper, welchen Ossikovsky und Barbaglia (C.-Bl. 1872. 643) durch Einwirkung von Aethoxalsäurechlorid auf Acetamid erhalten haben. Diese Chemiker haben jedoch ein sehr unreines Product in Händen gehabt. Der von den Vff. erhaltene Körper krystallisirt in sehr schönen concentrisch strahlenförmigen Nadeln, welche bei 54° schmelzen und in Alkohol und Aether gleich leicht löslich sind. Benzoylchlorid mit Oxamethan im Oelbade mit aufrecht stehendem Kühler erhitzt, giebt gleichfalls unter Ausgabe von Salzsäure einen schön krystallisirenden Körper, wahrscheinlich *Benzoyloxamethan*. Die Vff. denken diese Synthese noch auf andere Chloride auszudehnen und namentlich auch durch Anwendung der entsprechenden Amide die umgekehrte Reaction vorzunehmen. Selbstverständlich werden sie auch die Beziehungen der besprochenen Körper zu den substituirten Harnstoffen und den entsprechenden Carbaminsäuren genau festzustellen suchen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 299.)

A. W. Hofmann, Synthese des *ätherischen Oeles des Löffelkrautes (Cochlearia officinalis)*. Die Zusammensetzung dieses Oeles wurde bereits früher (C.-Bl. 1869. 965) bestimmt und gleich $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$ gefunden, wonach es als das Senföl der Butylreihe aufzufassen ist. Diese Zusammensetzung wurde von dem Vf. durch neuere Versuche bestätigt. Mit wässerigem Ammoniak erhielt man den Sulphoharnstoff, C_5H_9NS,H_2N, und endlich wurde die dem Löffelkrautöle entsprechende Aminbase dargestellt und untersucht. Zu dem Ende wurde das rohe Oel mit conc. Schwefelsäure erwärmt. Es erfolgte eine lebhafte Reaction, in der sich zunächst Sulphokohlenoxyd und später schweflige Säure entwickelte; reichliche Kohlenausscheidung zeigte, dass das Löffelkrautöl neben Butylsenföl noch andere Verbindungen enthält. Es entstand ein Aminsulphat, aus dem die Base leicht durch Alkali abgeschieden werden konnte. Durch Behandlung mit Kaliumhydrat und schliesslich durch längere Berührung mit frisch gepresstem Natriumdrathe wurde eine farblos durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche bei 63° siedete. Die Analyse ergab die Formel des Butylamins, welches, mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, wieder ein Senföl lieferte, dessen Sulphoharnstoff genau den Schmelzpunkt des aus dem Löffelkrautöle dargestellten (134°) besass. Hieran schliessen sich Versuche zur Erörterung der Frage, von welchem der vier isomeren Butylalkohole das Cochlearöl sich ableite. Die Synthese gelang, als man den *secundären Butylalkohol*, das *Methyläthylcarbinol*, als Ausgangspunkt wählte. (Ber. Chem. Ges. **7**. 508.)

A. W. Hofmann, Ueber das *Crotonylsenföl*. Um Butylendiamin zu gewinnen, wurde Isobutyljodid durch alkoholisches Kali zersetzt, das dadurch erhaltene Butylen durch Schütteln mit Bromwasser in Butylenbromid (Siedep. 148—149°) verwandelt und letzteres mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt. Das Product war ein sehr complexes Gemenge von Mono-, Di- und Tributylenaminen und enthielt ausserdem noch *Crotonylamin*,

offenbar aus dem Butylendibromid durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und subsequente Amidirung des entstandenen Monobromids hervorgegangen; Vf. verwendete dieses letztere Amin, um es durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid in Crotonylsenföl zu verwandeln. Dasselbe bildete eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von penetrantem, an den des Allylsenföles erinnerndem, von dem des Löffelkrautes wesentlich verschiedenem Geruche, und siedet bei 179°. Die Analyse ergab die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_7\\CS\end{matrix}\right\}N$. Es giebt mit wässerigem Ammoniak einen schön krystallisirten Sulphoharnstoff. Schliesslich erwähnt Vf., dass er bei analoger Behandlung des Amylenbromides ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet und bereits erhebliche Mengen eines ziemlich hochsiedenden Senföles gewonnen habe, welches offenbar die Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$ habe.

Auch über *Vinylsenföl* giebt Vf. bereits eine kurze vorläufige Notiz. (Ber. Chem. Ges. 7. 514.)

R. Conrad, Darstellung des *Succinyldiharnstoffes*. Aus der Arbeit über die Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Amide, welche E. Schmidt (C.-Bl. 1872. 195) ausführte, hat sich ergeben, dass bei der Reaction des genannten Doppelchlorides auf den Harnstoff stets 2 Moleküle Harnstoff verbraucht werden, gemäss folgender Gleichung:

$$CO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NHCONH_2\\NHCONH_2\end{matrix}$$

Carbonyldiharnstoff.

Dieser Verlauf der Reaction war von vornherein schon aus dem Verhalten des Harnstoffes gegen die Chloride der einbasischen Säuren abzuleiten; da bekanntlich hier stets nur 1 Mol. Säurechlorid auf 1 Mol. Harnstoff wirkt, also stets nur 1 At. Wasserstoff im Harnstoffe durch Säureradical ersetzt wird. Vf. hat nun auf Veranlassung von Salomon versucht, den bis jetzt noch unbekannten Succinylharnstoff zu erhalten und theilt folgende Beobachtungen mit:

Succinylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Harnstoff ein, erhitzt man jedoch 2 Aeq. Harnstoff vorsichtig mit etwas mehr als einem Aeq. Succinylchlorid auf 60 bis 70°, so erfolgt eine energische Reaction, und unter Entbindung von Salzsäure entsteht der neue Körper:

$$\begin{matrix}CH_2COCl\\CH_2COCl\end{matrix} + 2\left(CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right) = \begin{matrix}CH_2CONHCONH_2\\CH_2CONHCONH_2\end{matrix} + 2HCl.$$

Zum sicheren Gelingen der Reaction ist es nöthig, eine zu grosse Erhitzung zu vermeiden, auch muss das Succinylchlorid ganz frei von Phosphoroxychlorid sein, da sich sonst stets eine geringe Menge Kohle abscheidet, welche von dem Succinyldiharnstoffe sehr schwer zu trennen ist. Die nach der Operation im Kolben befindliche graue Masse wurde zur Entfernung des überschüssigen Succinylchlorides mit warmem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Der *Succinyldiharnstoff* zeigt im Allgemeinen mit der entsprechenden Carbonylverbindung grosse Aehnlichkeit. Er ist ein in reinem Zustande weisses, unrein mehr oder weniger dunkel gefärbtes, voluminöses Pulver, welches in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich ist. In kalter conc. Kalilauge scheint der Körper ohne Zersetzung löslich, beim Kochen damit zerfällt der Succinyldiharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Bernsteinsäure. (J. prakt. Chem. [N. F.] 9. 300.)

Reihe der aromatischen Körper.

Dianin, Ueber die *Oxydationsproducte des α-Naphtols*. Vf. hat nun auch das durch Oxydation des α-Naphtols erhaltene Product $C_{20}H_{14}O_2$ (C.-Bl. 1874. 261) untersucht. Dieses ist ebenso wie die aus β-Naphtol erhaltene isomere Verbindung *Dinaphtol* $C_{20}H_{12}(OH)_2$. Bei der Einwirkung von Chlorbenzol auf dasselbe erhält man jedoch nur ein Derivat, das Dibenzol-α-Dinaphtol $C_{20}H_{12}(C_7H_5O.O)_2$, wie man auch die Bedingungen des Versuches abändern möge. Diese Verbindung ist weder in Alkohol noch in Wasser löslich, löst sich sehr schwer in Benzol u. krystallisirt daraus in Warzen, die aus kleinen Rhomben bestehen. Sie schmilzt bei 254°. Eine alkoholische Lösung von Aetzkali zerlegt sie vollkommen in Benzoësäure und α-Dinaphtol. (Ber. chem. Ges. 7. 487.)

C. T. Kingzett, *Ozon ein Mitwirker in der Oxydation ätherischer Oele*. (Chem. N. 29. 161.)

Peter Griess, Ueber die *Entschwefelung der Schwefelharnstoff-Benzoësäure (Dicarboxylsulphocarbanilid)*. Die von Rathke u. Schäfer (C.-Bl. 1873. 710) aus Schwefelharnstoff-Benzoësäure durch Entschwefelung dargestellte Harnstoff-Benzoësäure hat die Zusammensetzung wie die von dem Vf. früher (Ztschr. f. Chem. [2] 4. 650) aus Uramidobenzoësäure gewonnene Carboxamidobenzoësäure. Um die Identität dieser beiden Säuren zu prüfen,

hat Vf. die von R. und S. beschriebenen Versuche genau, wie angegeben, wiederholt, doch gelang ihm die Entschwefelung nicht. Erst als er Schwefelharnstoff-Benzoësäure u. Quecksilberoxyd mit Kalilauge oder Sodalösung behandelte, wurde eine schwefelfreie Säure erhalten, welche sich in der That als identisch mit der Carboxamidobenzoësäure erwies. — Wendet man bei der Entschwefelung statt Kalilauge Ammoniak an, so entsteht eine schwefelfreie Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N_3O_4$, welche mit der von dem Vf. früher (Ztschr. f. Chem. [2] **3**. 533) beschriebenen, durch Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure erhaltenen identisch ist. Die Bildung dieser Säure aus Schwefelharnstoff-Benzoësäure möchte insofern von Interesse sein, als dadurch der Beweis geliefert wird, dass derselben eine ähnliche Constitution zukommt, wie dem Diphenylguanidin. Aus diesem Grunde hat es Vf. auch für zweckmässig gefunden, sie mit dem Namen *Dibenzguanidinsäure* zu belegen. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 315.)

Cailliot, Ueber die *Pimarsäure;* vorläufige Mittheilung. Die Pimarsäure, welche Laurent aus dem Terpentinharz ausgezogen hat, schmilzt wirklich, wie dieser Chemiker angegeben, bei 125°. Versucht man dieselbe aus altem Harze zu isoliren, so gelingt es nie, sie in reinem Zustande zu erhalten, und hieraus erklären sich die viel zu hohen und von einander abweichenden Resultate, welche verschiedene Chemiker erhielten. Sie krystallisirt in mehr oder weniger gestreckten, ellipsoidischen Formen, die sich nach einiger Zeit in achteckige Krystalle verwandeln; Vf. beschreibt sehr ausführlich die verschiedenen Formen und Umwandlungen dieser Krystalle. Die Säure oxydirt sich leicht an der Luft und ist im Allgemeinen wenig beständig. In 5,5 p. c. alkoholischer Lösung lenkt sie die Polarisationsebene des gelben Lichtes der Natriumflamme um —92,7° ab; aber das Drehungsvermögen nimmt mit der Concentration ab; so ist dasselbe für die 25procentische Lösung nur noch —78,79°. In Lösung in Methylalkohol oder Aether verhält sie sich ähnlich. Die Lösungen in Essigäther, Benzol und Toluol drehen um —81°, und bei beiden letzteren Lösungsmitteln ändert sich das Rotationsvermögen nicht mit der Concentration. Die Lösung im Schwefelkohlenstoff zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten; sie lenkt das polarisirte Licht nur um —11,5° ab; gleichzeitig hat die gelöste Säure eine bedeutende Veränderung erlitten: sie hat sich grösstentheils in rechtsdrehende Säure, von der weiter unten die Rede sein wird, verwandelt. Erhitzt man Pimarsäure auf 100°, so nimmt ihr Rotationsvermögen bedeutend ab und geht selbst nach einiger Zeit in eine Rechtsdrehung über. Dieselbe rechtsdrehende Säure, die weniger löslich ist als die linksdrehende, bildet sich beim Sieden der alkoholischen Lösung der Pimarsäure. Sie lenkt den gelben Lichtstrahl um +18,6° ab und schmilzt bei 208°. Endlich hat Vf. eine Säure erhalten, die in halben Ellipsoiden oder in dreieckigen Formen krystallisirt, bei 153° schmilzt und das gelbe Licht um —66° ablenkt. Er übergeht bei seiner Mittheilung die Beschreibung zahlreicher Salze dieser Säuren, die er bereitet hat. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 286; Ber. chem. Ges. **7**. 484.)

Golubew, *Dinitroazobenzoësäure*, $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$. Dieselbe wurde durch Kochen von frischgefällter Azobenzoësäure (aus gewöhnlicher Nitrobenzoësäure) mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) erhalten. Sie krystallisirt, ist in kaltem Wasser unlöslich und schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern zersetzt sich unter Verpuffen. Desgleichen verpuffen ihre Salze beim Erhitzen. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol und krystallisiren. Die Salze des Bariums, Cadmiums und Calciums erhält man als krystallinische Niederschläge. Der Aethyläther $(C_2H_5)_2C_{14}H_6(NO_2)_2N_2O_4$ ist ein fester krystallinischer Körper. (Ber. chem. Ges. **7**. 487.)

P. Wagner, Weitere Beobachtungen über das ungleiche *Verhalten isomerer Nitramine* unter dem Einflusse der *Alkalien*: *Paratoludin*. (Ber. chem. Ges. **7**. 535.)

F. Beilstein u. A. Kurbatow, *Uebergang von den isomeren Chloranilinen zu den entsprechenden Chlorphenolen und den gechlorten Benzoësäuren.* Aus dem festen Chloranilin, das bei 231° siedet, erhielten die Vff. mittels der Diazoreaction ein festes Chlorphenol, C_6H_5ClO, das bei 36° schmilzt und bei 217° siedet. In der Kälte mit Salpetersäure behandelt (1 Vol. rohe NHO_3 und 2 Vol. H_2O), erhält man $C_6H_4Cl(NO_2)O$, das bei 87° schmilzt. Das Kalisalz der Sulphosäure krystallisirt in langen, verwitternden Krystallen mit $2H_2O$. Das feste Chlorphenol giebt bei Einwirkung von PCl_5 gewöhnliches Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, das bei 53° schmilzt. Aus dem flüssigen Chlornitrobenzol, $C_6H_4Cl(NO_2)$, erhält man ein flüssiges Chloranilin, $C_6H_4Cl(NH_2)$, das bei 207° siedet und auch bei —14° noch flüssig bleibt. Das spec. Gew. bei 0° = 1,2338. Das flüssige Chloranilin giebt ein flüssiges Chlorphenol, C_6H_5ClO, das bei 174° siedet. Mit Salpetersäure (1 Vol. rohe HNO_3, 2 Vol. H_2O) erhält man in der Kälte 2 Nitroproducte. Das Kalisalz der Sulphosäure krystallisirt in langen Prismen mit $1^1/_2H_2O$. Das flüssige Chlorphenol giebt mit PCl_5 ein flüssiges Dichlorbenzol, das bei 179° siedet und bei —19° nicht krystallisirt. Salpetersäure giebt zwei Nitroproducte, ein in Nadeln krystallisirendes festes, das bei 43° schmilzt, und ein flüssiges. Das feste kann mittels der Weith'schen Reaction in Parachlorbenzoësäure übergeführt werden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 487.)

Ch. A. Bell, Ueber die Einwirkung von *Reductionsmitteln auf Nitrobenzanilid*. Durch

Behandlung von Nitranilin mit Benzoylchlorid erhielt Engelhardt ein *nitrophenilirtes Benzamid*. Vf. hat diesen Versuch wiederholt. Aus dem entstandenen Gemenge von Nitrobenzanilid und Nitranilinchlorhydrat wird letzteres durch siedendes Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Amid aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, da es in Weingeist und auch in Benzol viel weniger löslich ist. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man auf diese Weise durchsichtige, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Krystallblätter, welche bei 152° schmelzen. Durch Behandlung derselben mit conc. Säuren oder Alkalien wurden Benzoësäure und Nitranilin zurückgebildet. Die Analyse ergab die Forml $(C_6H_4 . NO_2)(C_7H_5O)H\}N$. Die Reduction dieses Amides wurde mit Schwefelammonium bewerkstelligt. Das gebildete Product ist in seinem Habitus der vorigen Verbindung sehr ähnlich, ist aber ungleich löslicher in Alkohol. Gereinigt schmilzt es bei 125° und hat die Zusammensetzung $(C_6H_4 . NH_2)(C_7H_5O)H\}N$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 497.)

A. W. Hofmann, Ueber *Methylanilin*. Das im Handel vorkommende Methylanilin ist keine reine Verbindung. Es enthält fast immer reichliche Mengen von Anilin und Dimethylamin. Vf. beschreibt eine Methode zur Reindarstellung des Körpers. (Ber. Chem. Ges. **7**. 523.)

A. W. Hofmann, *Synthese aromatischer Monamine* durch Atomwanderung im Molekül. Die Versuche erstrecken sich auf das Aethylanilin und das Amylanilin. (Ber. Chem. Ges. **7**. 526.)

A. W. Hofmann, *Oxydation von Leukanilin* durch Kohle. Frisch bereitet löst sich das *Leukanilin* in einer vollkommen farblosen Flüssigkeit auf. Aber auch nach längerem Aufbewahren hat sich die Base so wenig oxydirt, dass ihre Alkohollösung kaum merklich geröthet erscheint. Versetzt man eine solche Lösung mit einer kleinen Menge feinzertheilter Thierkohle, wie sie alltäglich zur Entfärbung angewendet wird, und erhält die Flüssigkeit einige Augenblicke im Sieden, so zeigt es sich nach dem Filtriren, dass sie eine tiefcarmoisinrothe Farbe angenommen hat. Unter dem Einflusse des in den Poren der Kohle verdichteten Sauerstoffs hat sich eine erhebliche Menge des Leukanilins wieder in Rosanilin zurückverwandelt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 530.)

A. W. Hofmann, Ueber das *ätherische Oel der Kapuzinerkresse* (*Tropaeolum majus*). Der bei 226° (corr. 231,9°) siedende Bestandtheil dieses Oeles bildet eine farblose, stark Licht brechende aromatische Flüssigkeit, welche bei 18° das spec. Gewicht 1,0146 besitzt; mit Natrium erhitzt, liefert reichliche Mengen von Cyan, mit Alkali geschmolzen u. selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali entwickelt es Ströme von Ammoniak. Die Analyse zeigte, dass dieses Oel ein Nitril und zwar das *Nitril einer Toluylsäure* C_9H_9N, ist, und zwar erwies es sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Cannizzaro durch Kochen von Benzylchlorid mit alkoholischem Kali erhaltenen Nitril der α-Toluylsäure (Phenylessigsäure). (Ber. Chem. Ges. **7**. 508.)

A. W. Hofmann, Ueber das *ätherische Oel der Brunnenkresse (Nasturtium officinale)*. Der bei 253,5° (corr. 261°) siedende Antheil des Oeles wurde analysirt und ergab die Formel C_9H_9N. Das Oel erwies sich demnach als ein Homologes des Tropäolumöles. Um seine Constitution festzustellen, wurde die entsprechende Säure daraus dargestellt. Dieselbe ist sowohl in Alkohol als auch in Aether sehr löslich, schwer löslich in Wasser. Aus wässriger Lösung schied sie sich in feinen zarten Nadeln aus, welche in einzelnen Fällen die Länge fast eines Decimeters erreichten. Der Schmelzpunkt von 47° charakterisirte die Substanz alsbald als die vielnamige Säure, welche von Erlenmeyer und Alexejeff (C.-Bl. 1862. 607) unter den Reductionsproducten der Zimmtsäure entdeckt und als *Homotoluylsäure* beschrieben, A. Schmidt (C.-Bl. 1864. 36) aus der Bromzimmtsäure erhalten und *Cumoylsäure* genannt und von Swarts endlich (C.-Bl. 1867. 976) als secundäres Product bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bromstyrol und Kohlensäure mittels Natrium gewonnen und als *Hydrozimmtsäure* bezeichnet worden ist, und welcher ihrer Constitution nach der Name *Phenylpropionsäure* zukommt. Das Nasturtiumöl ist hiernach das Nitril dieser Säure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 520.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ed. Prillieux, Ueber die *Erzeugung von Gummi* in den Obstbäumen, ein pothologischer Vorgang, (C. r. **78**. 1190.)

A. Schischkoff, Ueber *Emulsion der Butter*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 486.)

R. Böhm, Ueber *Wiederbelebung nach Vergiftung*. Bei Untersuchungen, welche in dem pharmakol. Institut zu Dorpat unter der Leitung des Vfs. von L. Mickwitz ausgeführt wurden, machte man die Beobachtung, dass die Wirkung von bisher für *tödlich gehaltenen Mengen von Kalisalzen* auf das Herz und Nervensystem der Warmblüter wieder aufgehoben werden kann. 0,1—0,2 Grm. Kalisalz erzeugen, kräftigen Katzen direct ins Blut eingespritzt, rapides Sinken des Blutdruckes und Stillstand des Herzens, worauf in einigen Secunden auch die Athmung cessirt und das Thier unter Krämpfen zu Grunde geht. Wenn nun innerhalb eines Zeitraumes, der nach des Vf. bisherigen Erfahrungen die Dauer von 8 Minuten

(vom Cessiren der Respiration an gerechnet) nicht überschreiten darf, die künstliche Respiration eingeleitet und eine mässige, mit der passiven Exspiration zusammenfallende Compression des Thorax in der Herzgegend bewerkstelligt wird, so fängt das Herz nach einer Pause seiner Thätigkeit, welche die lange Dauer von 40 Min. erreichen kann, plötzlich regelmässig wieder zu pulsiren an. Mit dem Wiederbeginn der Herzthätigkeit erhebt sich der bis zur Nulllinie gesunkene Blutdruck in kurzer Zeit auf ein Niveau, welches das normale in vielen Fällen übertrifft. Erst 3—5 Min. nach der wiedererwachten Herzthätigkeit kehrt die spontane Respiration, weitere 3—10 Min. nach dieser die Reflexerregbarkeit zurück, und das Thier verhält sich dann weiter vollständig wie ein normales unvergiftetes. Der Versuch gelingt niemals, wenn entweder die künstliche Respiration oder die Compression des Thorax zu lange Zeit vernachlässigt wird. Da bei allen Experimenten der Blutdruck gemessen wurde, so war es leicht, zu constatiren, dass durch die Thoraxcompression immer eine Schwankung entsprechend 30—60 mm. Hg in dem sonst absolut ruhenden arteriellen Kreislauf bewerkstelligt wurde. Diese Thatsachen, deren detaillirte Beschreibung und Begründung demnächst folgen wird, lassen die Erregbarkeitsverhältnisse der lebenswichtigsten Organe der warmblütigen Thiere in einem neuen Lichte erscheinen. Sie zeigen, dass selbst nach 40 Min. Dauer eines Zustandes, der sich in Nichts vom Tode unterscheiden lässt, das Leben vollständig wiederkehren kann. Da die Kalisalze, wie sich aus anderen Versuchen ergab, in dieser Hinsicht nicht einzig dastehen, vielmehr eine derartige Wiederbelebung auch bei anderen Vergiftungen gelingt, so dürften die mitgetheilten Facta für alle Wiederbelebungsversuche beim Menschen Beachtung verdienen und namentlich den Zeitpunkt für eine definitive Todeserklärung um ein Bedeutendes hinausrücken. Vom praktischen Standpunkte ist es von besonderer Wichtigkeit, dass die künstliche Respiration (durch die Trachealcanüle) allein zur Wiedererwachung des Lebens niemals ausreichend war; es musste immer die Compression des Herzens hinzutreten. Ob nun die dadurch gesetzte mechanische Reizung des Herzens od. die geringen künstlich erzeugten Schwankungen im arteriellen System bei gleichzeitiger Blutlüftung das Wesentliche dabei waren, lässt sich für den Augenblick nicht entscheiden. Die bei den bisher üblichen Methoden der künstlichen Athmung an Menschen stets gleichzeitig, wenn auch unbewusst mit ausgeführte Compression der Herzgegend verdient daher jedenfalls ebensoviel Beachtung als die Erneuerung der Lungenluft, die man bisher für das allein Wesentliche hielt. (Med. C.-Bl. 1874. 321.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Schrauf u. **Edw. Dana**, Ueber die *thermoelektrischen Eigenschaften der Mineralvarietäten*. Die Beobachtungen von Seebeck haben gelehrt, dass einigen Metallen je nach dem Grade ihrer chemischen Reinheit, verschiedene Stellen in der thermo-elektrischen Spannungsreihe zukommen. Dieser Beobachtung reiht sich jene Hankels an, dass einzelne Krystalle von Pyrit und Kobaltit positiv, andere hingegen negativ sind. Diesen Wechsel der Vorzeichen ± hat G. Rose auf einen Wechsel der rechten und linken Hemiëdrie zurückzuführen gesucht. In der vorliegenden Untersuchung sind die Resultate der Prüfung zahlreicher Mineralien aufgeführt. Es zeigt sich, dass nicht blos Pyrit und Kobaltit, sondern auch Bleiglanz, Tetradymit, Danait, Glaukodot, Skutterudit ± Varietäten haben. Die Mehrzahl dieser Substanzen krystallisirt holoëdrisch; der Wechsel von ± kann daher bei denselben nicht durch Hemiëdrie erzeugt sein. Andererseits konnte an den ausgezeichnet hemiëdrischen Formen von Kupferkies und Fahlerz keine Variation ± aufgefunden werden. Alle die genannten Varietäten zeigten aber einen Wechsel der Dichte und hierdurch different chemischer Beimengungen an. Am Danait ist die Dichte der positiven Varietät von Franconia grösser wie die der negativen Varietät von Schweden. An den übrigen genannten Varietäten ist die Dichte der negativen Varietäten grösser. Intradymit von Schubkau nnd Orawicza, sowie Wehrlit sind +; Tetradymit von Dochlonega —. Mit dem Wechsel dieser Vorzeichen wechselt der Schwefelgehalt. Wie wenig die Hemiëdrie geeignet, die Variation ± zu erklären, zeigt namentlich die Untersuchung des Glaukodot. Der Glaukodot krystallisirt prismatisch und holoëdrisch. Eine 2 Mm. dicke Rinde der grossen Krystalle mit der Dichte 6 . 1 ist negativ; der Kern mit der Dichte 5 . 9 ist positiv. Die Spaltungsrichtungen lassen sich durch den ganzen grossen Krystall hindurch gleichmässig auffinden. (Wien. Anz. 1874. 51.)

7. Analytische Chemie.

Cl. Winkler, Zur *technisch-chemischen Gasanalyse*. Vf. macht in Bezug auf die von F. Mohr (C.-Bl. 1874. 41) empfohlene Modification seines Apparates Mittheilungen über die erste Form desselben, bei welcher er sich anstatt der Glashähne ebenfalls der Quetschhähne bediente. Aus Gründen, die er anführt, hat er indess die Anwendung von Glashähnen, wenngleich der Apparat dadurch etwas vertheuert wird, vorgezogen. (Ztschr. an. Ch. **13**. 16.)

J. Y. Buchanan, Ueber einen *Apparat zur Gasanalyse.* (Ztschr. anal. Chem. **13.** 18.)

Henri Cretier, *Elementaranalyse durch Reduction.* Alle organischen, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Körper sind in höherer Temperatur entweder flüchig od. liefern unter Hinterlassung von Kohlenstoff dampfförmige Zersetzungsproducte, nämlich Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methylwasserstoff und Wasserstoff. Leitet man diese Gase nun über eine gewogene Menge eines Körpers, der denselben allen Sauerstoff entzieht, und bestimmt man dann entweder die Gewichtszunahme dieses Körpers oder die unoxydirt gebliebene Quantität desselben, so ergiebt sich daraus der Sauerstoffgehalt der dem Versuche unterworfenen Substanz. Fängt man die ihres Sauerstoffgehaltes beraubten Gase, welche nun nur noch aus Wasserstoff und Methylwasserstoff bestehen, über Quecksilber auf und ermittelt entweder durch eudiometrische Analyse oder durch Berechnung aus dem Volum u. Gewicht (welche beiden Grössen leicht zu bestimmen sind) den Gehalt an Wasserstoff u. an Methylwasserstoff, so ergiebt sich der Wasserstoffgehalt der analysirten organischen Substanz. Wägt man endlich die hinterbliebene Kohle und addirt dazu die im Methylwasserstoffgase enthaltene Menge von Kohlenstoff, so hat man auch eine Bestimmung des Kohlenstoffs. Um die praktische Ausführung dieser Idee zu ermöglichen, wendet Vf. als Reductionsmittel Magnesium an, welches er in Pulverform in einer aus ausgeglühtem Uhrfederstahl hergestellten Rinne in eine schwer schmelzbare Glasröhre bringt, dort zum Glühen erhitzt u. die flüchtigen Zersetzungsproducte der organischen Körper darüber leitet. Bezüglich der Einzelheiten der Methode verweisen wir auf das Original. Die Resultate, welche Vf. mittheilt, sind noch nicht derart, dass sie einen Vergleich mit den nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse gewonnenen auszuhalten im Stande wären. Vf. legt seine Methode nichts destoweniger zur Prüfung vor, in der Hoffnung, dass Andere mit Hand anlegen werden, um dieselbe auszuarbeiten. (Ztschr. f. anal. Chem. **13.** 1.)

Ed. Schaer, Ueber ein merkwürdiges *Verhalten der Chlor-, Brom- und Jodsalze und des Ammoniaks hinsichtlich der Guajak-Kupfer-Reaction.* (Ztschr. anal. Chem. **13.** 7.)

Alb. R. Leeds, *Volumetrische Bestimmung des Chlors der Silberlösung.* (Chem. N. **29.** 150.)

W. Heintz, Notiz zur *Phosphorsäurebestimmung.* (Ztschr. anal. Chem. **13.** 14.)

F. Maxwell-Lyte, Indirecte *Bestimmung von Kali und Natron* als schwefelsaure Salze. Bestimmung des Gesammtgewichtes der gemischten Sulphate, Wiederauflösung in Wasser und Bestimmung der Schwefelsäure. (Chem. N. **29.** 159.)

Arth. Willis, *Bestimmung des Mangans* im Spiegeleisen. (Chem. N. **29.** 150.)

R. Fresenius, Ueber eine rasch ausführbare Methode zur *Analyse der Bleizuckerarten.* Folgendes ist das Princip der Methode. Löst man den zu untersuchenden Bleizucker in einem Messkolben in Wasser und fügt Normalschwefelsäure in geringem Ueberschusse zu, so hat man alles Bleioxyd als schwefels. Bleioxyd in Form eines sich rasch absetzenden Niederschlages und alle Essigsäure sammt dem geringen Ueberschusse der Schwefelsäure in Lösung. Füllt man den Messkolben bis zur Marke und fügt dann noch soviel Wasser hinzu, als dem Volum des schwefels. Bleioxyds (welches man, da die Bleioxydgehalte der Bleizucker nur in gewissen Grenzen schwanken, mit hinlänglicher Genauigkeit beurtheilen kann), entspricht, so hat man die gesammte Essigsäure und den kleinen Schwefelsäureüberschuss in einem genau bekannten Flüssigkeitsvolum. Bestimmt man nun in einer abgemessenen Menge der klar abgesetzten Flüssigkeit den Schwefelüberschuss durch Fällung mit Chlorbarium, was, da die Menge der zur Bestimmung kommenden Schwefelsäure gering ist, rasch und genau geschehen kann, so lässt sich die Menge des Bleioxyds leicht berechnen; denn da die Gesammtmenge der Schwefelsäure bekannt war und der in Lösung gebliebene Theil bestimmt worden ist, so ergiebt die Differenz den mit Bleioxyd in Verbindung getretenen Antheil und somit, wenn man für für 1 Aeq. dieser Schwefelsäure 1 Aeq. Bleioxyd in Rechnung bringt, auch die Menge des letzteren. In gleich einfacher Weise lässt sich auch die Menge der Essigsäure ermitteln; denn bestimmt man die C.-C. Normalnatronlauge, welche man zur Neutralisirung eines abgemessenen Theiles der die Essigsäure und den Schwefelsäureüberschuss enthaltenden Flüssigkeit gebraucht, und zieht davon die ab, welche zur Sättigung des zuvor gefundenen Schwefelsäureüberschusses erforderlich sind, so bleiben die, welche der Essigsäure entsprechen, übrig, und somit lässt sich die Menge der letzteren leicht berechnen. Die ganze Analyse erfordert also nur die Abwägung der Substanz, den Zusatz eines bestimmten Volumens von Normalschwefelsäure, die Bestimmung einer kleinen Menge schwefels. Baryts und eine Titrirung mit Normalnatronlauge. Vf. giebt hierauf analytische Belege für die Genauigkeit der Methode und giebt schliesslich ein Verfahren von möglichst praktischer und einfacher Form an, welches sich für den Gebrauch in Fabriken und technisch-chemischen Laboratorien empfiehlt: Man bedarf dazu eines Halbliterkolbens. Man füllt denselben zunächst bis an die Marke, fügt weitere 1,3 C.-C. Wasser hinzu und bezeichnet den so erhaltenen Wasserstand durch eine weitere Marke. Wäge 10 Grm. des zu untersuchenden Bleizuckers ab, löse denselben in dem besprochenen Halbliterkolben in Wasser, setze 60 C.-C. Normalschwefelsäure zu, fülle den Kolben bis an die obere 501,3 C.-C. entsprechende Marke, verschliesse den Kolben mit einem Kautschuk-

stopfen, schüttle gut um und lasse absitzen. 1. Nimm 100 C.-C. der klaren Lösung, bestimme die Schwefelsäure darin mittels Chlorbariums, berechne die Menge auf 500 C.-C., ziehe die sich ergebende Menge ab von 2,4000 Grm. Schwefelsäure (dem Gehalte der 60 C.-C. Normalschwefelsäure) und berechne aus dem Reste die ihm äquivalente Menge Bleioxyd. Da diese sich auf 10 Grm bezieht, so erhält man durch Multiplication mit 10 die Procente. 2. Nimm weitere 100 C.-C. der klaren Lösung, versetze sie mit einigen Tropfen Lakmustinctur (oder einigen Tropfen eines anderen Indicators), füge Normalnatronlauge zu, bis neutral, berechne die Anzahl der verbrauchten C.-C. auf 500 C.-C., ziehe davon ab die Anzahl der C.-C. Normalnatronlauge, welche der in den 500 C.-C. Lösung noch enthaltenen und in 1. gefundenen Schwefelsäure entsprechen, und berechne aus dem Reste die in den 10 Grm. Bleizucker-enthaltene Essigsäure. Offenbar lässt sich ganz dasselbe Princip auch zur Analyse des *essigsauren Kalkes* anwenden. Die Schwefelsäure wird dann durch Oxalsäure ersetzt. Versuche darüber behält sich Vf. vor. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 30.)

H. R. Procter, Ueber eine *Reaction der Gerbesäure*. Wenn man zu einer Lösung von arsens. Natron oder Kali einer Lösung von Gallussäure mischt, so absorbirt die Flüssigkeit Sauerstoff aus der Luft und nimmt eine intensiv grüne Färbung an, welche durch Einwirkung von Säuren purpurroth wird. Die Reaction ist sehr empfindlich, wenn man einen Ueberschuss von Kali in dem arsens. Salze vermeidet. Oxydirende Substanzen ändern die Farbe in braun um und reducirende zerstören dieselbe. Unterschwefligs. Natron macht das Grün blasser. (Chem. N. **29**. 161.)

P. Grützner, Ueber eine neue Methode, *Pepsinmengen calorimetrisch zu bestimmen*. Vf. empfiehlt, Fibrin durch Einlegen in Carminlösung zu färben, alsdann in Glycerin aufzubewahren und vor Anstellung eines Versuches nach dem Abwaschen des Glycerins in verdünnter (0,2 p. c.) Salzsäure quellen zu lassen. Man erhält so eine schön roth gefärbte geléeartige Masse, welche sich in Verdauungsgemischen mit Leichtigkeit auflöst und diese in dem Maasse, in dem sie sich auflöst, roth färbt. Je grösser der Pepsingehalt der untersuchten Flüssigkeit, desto schneller erfolgt ceteris paribus dis Auflösung des Fibrins und damit die Rothfärbung der Flüssigkeit. Das Verfahren ist zum Nachweise sehr kleiner Pepsinmengen, wie auch zum Vergleiche des Pepsingehaltes zweier Flüssigkeiten nach dem Vf. gleich gut geeignet. (Pflüger's Arch. **8**. 452; Med. C.-Bl. 1874. 318.)

T. H. Davis, *Werthbestimmung des Anthracens*. (Chem. N. **29**. 169.)

Magnier, Ueber die *Bestimmung des Harnstoffes durch unterbromigs. Natron*. Dieses [bekanntlich von Knop als allgemeine Methode der Stickstoffbestimmung eingeführte und später von Hüfner (C.-Bl. 1871. 228) auf Harnstoff und andere amidartige Körper angewandte] Verfahren wurde vor etwa einem Jahre durch Yvon (C.-Bl. 1873. 233) nochmals entdeckt und ein Apparat zur Ausführung desselben empfohlen. Vf. hat sich ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt und theilt seine Beobachtungen, die er in Bezug auf die Anwendung desselben zur Bestimmung des Harnstoffes, der Harnsäure und des Kreatins gemacht, mit. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 290.)

8. Technische Chemie.

L. Parodi, Ueber den gegenwärtigen Zustand der sicilianischen *Schwefelindustrie*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 358.)

Fr. Prime, Das chilenische Verfahren zur *Amalgamation der Silbererze*. (Pol. J. **212**. 46.)

Chabrié, Ueber die directe *Bestimmung der Intensität explosiver Mischungen*. (C. r. **78**. 1138.)

Joh. Kammerer, Neuer *Füllofen zur Zimmerheizung*. (Pol. J. **212**. 79.)

Fr. Bode, Ueber die Auswahl der *Röstöfen zur Schwefelkies-Verbrennung* bei der Schwefelsäurefabrication. (Pol. J. **212**. 54.)

Janoyer, Beschreibung eines französischen *Bessemerapparates*. (Pol. C.-Bl. **28**. 433.)

Joh. Grimm, Der *Kuperbergbau* bei Muttersdorf in Böhmen. (Oesterr. Zeitschr. **22**. 131. 141.)

R. Böttger, Ueber die von Abel aus Woolwich in eine neue (comprimirte) Form gebrachte *Schiesswolle*. Dieses explosive Agens besitzt in dieser neuen Form gewisse Vorzüge, was Dichtigkeit, Gleichmässigkeit der Wirkung, Handhabung und Aufbewahrung betrifft, vor der gewöhnlichen Schiesswolle. Sie wird gegenwärtig in dem königl. Arsenale in Woolwich im grossartigsten Maassstabe nach der ursprünglich von Böttger u. Schoenbein angegebenen Methode zunächst im lockeren Zustande fertig gestellt, hierauf nach erfolgter sorgfältiger Waschung in einem Centrifugalapparate ausgeschleudert, sodann in einer Art Holländer (wie solche in Papierfabriken gebräuchlich) in den Zustand feinster Vertheilung gebracht, welche für die nachherige Umwandlung in eine homogene comprimirte Masse nothwendig ist, und nach einer fernerhin sehr sorgfältig ausgeführten, im Allgemeinen ungefähr 48 Stunden andauernden Waschoperation mit warmem Wasser in breiartigem Zustande, unter Anwendung verschiedener Formen, mittels einer stark wirkenden

hydraulischen Presse in compacte Stücke von cylindrischer oder anderer Form gebracht u. schliesslich auf warmen Platten, in denen die Luft seitwärts freien Zutritt hat, getrocknet. Wird diese comprimirte Schiesswolle in freier Luft entzündet, so blitzt sie nicht mit explosiver Schnelligkeit wie das Material in Form lockerer Wolle auf, sondern brennt ruhig ab; sie explodirt aber mit grosser Heftigkeit und Ausübung einer ausserordentlich zerstörenden Wirkung, wenn sie in Folge einer Detonation, wie solche durch die Explosion einer kleinen Quantität fest eingeschlossenen Knallquecksilbers entsteht, entzündet wird. In dieser Hinsicht gleicht sie dem Nitroglycerin oder Dynamit, und diese Eigenschaft macht sie deshalb zu vielen wichtigen Operationen des Militärwesens, des Bergbaues, des Ingenieurwesens, sowie für unterseeische Sprengungen verwendbar. — Zur Anfertigung von Zündschnüren für Schiesswollpatronen dürften sich locker gewebte Baumwollschnüre; die ganz nach Art der Schiesswollbereitung präparirt werden, besonders gut eignen. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/73. 10.)

C. Schultz-Sellack, Ueber *astronomische Photographie.* (Phot. Arch. **15.** 75.)

S. Jenny, Die *Türkischrothfärberei.* (Must.-Ztg. **23.** 99.)

A. Kielmeyer, Die *Colorie der Wolle und Baumwolle*, ihre Droguen und Maschinen auf der Wiener Weltausstellung. (Forts.) (Must.-Ztg. **23.** 127.)

Ueber die Kältemischungen,

von

BERTHELOT.

Die Untersuchungen des Vfs. über die krystallinischen Hydrate der Schwefelsäure (C.-Bl. 1874. 284) liefern die Unterlagen zur Berechnung der Temperaturerniedrigung, welche durch Mischen von Schnee oder gestossenem Eis mit diesen Hydraten eintritt. Vf. hält es für geeignet auf einige Einzelheiten dieses Gegenstandes, wie auf die Kältemischungen im Allgemeinen einzugehen.

Die Wärmetönung beim Mischen von Schnee mit dem krystallisirten Dihydrat der Schwefelsäure ist die Summe dreier Einzelwirkungen, nämlich: der Schmelzung dieses Hydrates, welche mit Wärmeabsorption, der Schmelzung von Eis, welche ebenfalls mit Wärmeabsorption, und endlich der Verbindung der beiden Flüssigkeiten, welche mit Wärmeentwickelung verbunden ist. Für 3 Thle. Schwefelsäure und 8 Thle. Wasser, oder in Aequivalenten für SO_4H, HO (58 Grm.) und 17HO (153 Grm.) hat man bei 0°:

Schmelzung v. SO_4H,HO absorbirt (n. d. Vfs. Versuchen)	— 1,840 Cal.	
„ v. 17HO „ (n. DESAINS), 0,715 × 17	—12,155 „	— 9,015
Verbindung v. SO_4H,HO mit 17HO (beide Körper flüssig) entwickelt	+ 4,900 „	

Dies ist die für 211 Grm. des Gemenges absorbirte Wärmemenge. Um hieraus die Temperaturerniedrigung zu berechnen, hat man die Zahl durch das Product des Gewichtes der Mischung und der spec. Wärme zu dividiren, also durch

$$211 \times 0{,}813 = 171{,}5\,;\ \text{woraus folgt:}\ -52{,}6^0.$$

Wenn man von einer niedrigeren Anfangstemperatur ausgeht, indem man die Bestandtheile der Mischung vorher abkühlt, so findet man mit Hülfe einer vom Vf. früher (Ann. Chim. Phys. [4] **6.** 304. Jahresb. 1865. 49) entwickelten Formel, dass die absorbirte Wärmemenge sich um U—V = — (0,1715—0,089) Cal. oder ungefähr um $^1/_{12}$ für jeden Grad der Anfangstemperatur unter 0 vermehrt. Geht man —20° aus, so würde hiernach die Temperaturerniedrigung —62° betragen etc.

Wenn man flüssiges Schwefelsäuredihydrat von 0° anwendet, so beträgt die absorbirte Wärmemenge nur —7,155 Cal. und die Temperaturerniedrigung —42°; von —20° ausgehend, würde letztere —50° betragen, was zur Endtemperatur —70° führen würde.

Das Monohydrat der Schwefelsäure endlich, SO_4H, mit 18 Thln. festen Wassers gemischt, absorbirt, wenn man von 0° ausgeht, nur 4,025 Cal. und erzeugt eine Temperaturerniedrigung von —23,7°. Wie man hieraus sieht, müssen die durch solche Gemenge zu erzeugenden Kältegrade um so beträchtlicher sein, je stärker man die zu mischenden Substanzen vorher abkühlt; die Grenze, bis zu welcher man hier gehen kann, ist einzig und allein durch den Erstarrungspunkt der wässrigen Schwefelsäuregemenge gegeben, aber dieser liegt ausserordentlich tief.

Man findet in den Lehrbüchern, dass man durch Mischen von 3 Thln. Schnee und 1 Thl. verdünnter Schwefelsäure, welche ungefähr $^1/_5$ ihres Gewichtes Wasser enthält, eine Kälte von —32,5° erzeugen kann. Würde man die Materialien vorher auf —7° abkühlen, so müsste die Temperatur bis zu —51° erniedrigt werden können.

Alle bis jetzt durch den Versuch aufgefundenen Zahlen bleiben hinter den theoretischen zurück. Aber man muss bedenken, dass die Wärmeabsorption nicht allein auf Kosten der gemengten Substanzen, sondern auch der Umhüllungen derselben erfolgt, und dass durch Strahlung erhebliche Verluste eintreten. Ueberdies bleibt — und dies ist die Hauptursache der beobachteten Differenzen — ein Theil des Eises ungeschmolzen.

Im vorigen Jahrhunderte arbeitete man namentlich mit Gemengen aus verdünnter Salpetersäure und Schnee, in der Absicht, das Quecksilber zum Gefrieren zu bringen. Hierfür ist folgende Rechnung anzuwenden. Wenn Salpetersäure NO_6H + 3HO mit ihrem zweifachen Gewichte Schnee ($10H_2O_2$) gemischt wird, und man von 0° ausgeht, so beträgt die Wärmeabsorption —11,000 Cal., die Temperaturerniedrigung also —56°.

Ueberhaupt ist die Kälteerzeugung durch Mischung das Resultat folgender drei Vorgänge, welche entweder einzeln oder zu gleicher Zeit stattfinden können:

1. Umwandlung eines flüssigen oder eines festen Körpers in Gas (Verdampfung von Aether oder schwefliger Säure eines Dicarbonates mit einer Säure).

2. Schmelzung eines festen Körpers durch Mischen mit einem flüssigen (Auflösung von Salzen) oder mit einem anderen festen Körper (krystallisirte Schwefelsäure und Schnee, Chlorcalcium und Schnee etc.).

3. Chemische Reaction innerhalb einer Flüssigkeit, unter Entstehung von Substanzen, deren Auflösung mehr Wärme absorbirt als die der Componenten (gelöste alkalische Acetate und gelöste Weinsäure, nach des Vfs. Versuchen), oder besser unter Bildung von Körpern, welche durch Wasser Zersetzung erleiden, wie z. B. die Salze der schwachen Säuren (kohlens. Ammoniak, gebildet durch Mischen von kohlens. Alkali mit schwefels. oder salpeters. Ammoniak), die sauren Salze etc.

Welche von diesen Reactionen man auch anwendet, die Temperaturerniedrigung $t-t_1$ kann berechnet werden aus der bei der Reaction absorbirten Wärmemenge Q_t, den Gewichtsmengen p, p' der Producte, unter welche sich diese Wärmemenge vertheilt, und deren spec. Gewichten c, c', nach

$$t-t_1 = \frac{Q_t}{\Sigma pc}.$$

Diese Temperaturerniedrigung variirt mit der Anfangstemperatur t, erreicht aber ihre Grenze mit dem Erstarrungspunkte der Gemenge, wonach es unmöglich wird, die Temperatur beliebig tief zu erniedrigen.

Die Wärmeabsorption, welche durch vollständige Umwandlung von Flüssigkeiten in Gase erzeugt wird, übertrifft indess die durch Kältemischungen zu erzeugende beträchtlich, was sich leicht durch Rechnung ergiebt. Theoretisch ergeben sich folgende Temperaturerniedrigungen: durch Verdampfen von Aether —192°, Schwefelkohlenstoff —530°, flüssigem Ammoniak —460°, Stickoxydul —440°. In Wirklichkeit aber werden diese theoretischen Resultate bei Weitem nicht erreicht, und zwar deswegen, weil die Tension der verdampfenden Flüssigkeit mit der sinken-

den Temperatur immer geringer und zuletzt so klein wird, dass die in einer bestimmten Zeit absorbirte Wärmemenge durch Strahlung von aussen compensirt wird. In der That lässt sich die Temperatur durch Verdampfen einer Flüssigkeit selbst im Vacuum kaum über 60—80° unterhalb des Siedepunktes der betreffenden Flüssigkeit bei gewöhnlichem Luftdrucke erniedrigen; nur in einem Falle ist man bis zu 100° gelangt, nämlich beim Gefrieren von Wasser unter der Luftpumpe. Gleichwohl bleibt es sicher, dass in der Verdampfung von Flüssigkeiten das wirksamste Mittel der Temperaturerniedrigung liegt; auch ist die Industrie zu demselben Resultate gelangt. Zugleich sieht man, dass die Grenzen der Temperaturerniedrigung durch unsere verfügbaren Mittel bei Weitem noch nicht erreicht sind, und dass man durch Verbesserung der Methoden wohl noch mehr dem absoluten Nullpunkte von —273° sich nähern dürfte, als bis jetzt geschehen ist. (C. r. 78. 1173.)

Kleine Mittheilungen.

Neues Trockenverfahren, von Hermann Krone. Dieses Verfahren gestattet ein Vorpräpariren jeder beliebigen Anzahl von Platten; diese sind selbst in feuchter Luft haltbar für lange Zeit und vollkommen lichtunempfindlich für Lichteindrücke von nicht ungewöhnlicher Intensität; das Sensibilisiren und Waschen derselben vollzieht sich in wenig Minuten und kann nöthigenfalls auch von weniger erfahrenen Praktikanten zur Zufriedenheit ausgeübt werden. Man kann aber auch nach Belieben die Platten gleich von Anfang bis zu Ende durchpräpariren und bedarf dazu immer noch weniger Zeit, weniger Vorsicht, weniger Silber und weniger Wasser, als zum Präpariren der Collodium-Albumin-Trockenplatten. Diese nun gewonnenen mit oder ohne Unterbrechung hergestellten Trockenplatten, deren Empfindlichkeit und Feinheit der Resultate, deren mechanische Festigkeit und besonders deren Stabilität der guter Collodium-Albumin-Platten nicht nachsteht, unterliegen beim Arbeiten weder in feuchter Atmosphäre, noch in heisser trockner Luft, der bei Collodium-Albuminplatten so leicht eintretenden freiwilligen Zersetzung unter Bildung von Schwefelsilber, sondern bleiben rein und empfindlich für lange Zeit. Diese Methode besitzt ausserdem den grossen Vorzug, dass die zum Präpariren zu verwendenden Lösungen und Bäder durch fortgesetzten Gebrauch nicht in der Weise verändert werden, dass die Sicherheit der Resultate beeinträchtigt wird, während beim Collodium-Albumin-Processe sowohl das Collodium und das dazu gehörige Silberbad, als auch das Albumin, ganz besonders aber das letzte Silberbad, nachdem es nur einmal benutzt worden, sich stetig verändern, so dass ein immer wiederholtes Ausprobiren nothwendig ist und letzteres stets ungebraucht übergossen werden muss, so halten sich die Lösungen und Bäder des neuen Verfahrens, wenn sie sonst wohlverwahrt mitgeführt werden, für jahrelange Reisen unverändert gut, können bis zum letzten Tropfen verbraucht werden und geben bei nur einiger Uebung im Präpariren constant gute Resultate.

Vf. übergiebt hier das Verfahren in seinen Details der Praxis, speciell aber zur Anwendung bei den Expeditionen zur Aufnahme des Venus-Durchganges, welchem Zwecke es in jeder Weise Rechnung trägt — als den ersten Theil seiner Arbeiten für die photographische Beobachtung des Venus-Durchganges.

a. Silberalkohol: In einem Reagenzgläschen werden 10 Grm. salpeters. Silber in 10 Grm. destillirtem Wasser in einem Wasserbade unter Umherschütteln gelöst und die Lösung unter Umschütteln langsam in 250 C.-C. absoluten Alkohol eingetragen, das Reagenzgläschen auch mit einem Theile des Alkohols nachgespült, so dass alles Silber in den Alkohol kommt. Zuletzt werden 5 Tropfen Salpetersäure zugesetzt. Diese Lösung nennt Vf. Silberalkohol. Filtrirt wird nicht.

b. Rohcollodium: 1 Liter Alkohol (annähernd absolut), 60—70 Grm. Collodiumwolle (je nach der Löslichkeit), 1 Liter Aether. Man lässt absetzen und decantirt die obere klare Flüssigkeit für den Gebrauch. Dieses Collodium ist annähernd doppelt dick.

c. Silbercollodium: 250 C.-C. Rohcollodium, 125 C.-C. Silberalkohol, 125 C.-C. Aether. Sollte dieses Collodium zu dick sein, so verdünnt man dasselbe mit einem zu diesem Zwecke vorräthig zu haltenden baumwollenlosen Collodium (sit verbo venia), bis zur convenirenden Consistenz: c^1. 125 C.-C. Silberalkohol, 125 C.-C. absol. Alkohol, 250 C.-C. Aether. Das fertige Collodium soll nicht zu dick, nicht zu dünnflüssig sein, sondern eine leicht zu behandelnde Consistenz besitzen. Hat man eine Probeplatte damit gegossen und ist mit der Consistenz zufrieden, so setzt man für je 10 C.-C. Silbercollodium 4—6 Tropfen Negativlack (nicht weniger und nicht mehr) zu.

d. Negativlack: 3 Thle. weisser Schellack, 3 Thle. Sandarak, 40 Thle. Alkohol 95°.

Das Silber-Collodium hält sich, wohl verstöpselt und im Dunkeln aufbewahrt, Jahre lang gut, obgleich es sich nach und nach leicht bräunlich färbt. Es giesst sich mit derselben Leichtigkeit,

wie jodirtes Collodium. Die nach diesem neuen Verfahren zu behandelnden Platten bedürfen keinerlei Unterguss, um die Schicht am Glase haftend zu machen. Blasenbildung, Hebung der Schicht tritt nicht ein. Die wohlgereinigten und geputzten Platten werden einfach mit dem Silbercollodium übergossen und in der Verticalcuvette oder flach in folgendes Bad gebracht:

e. Jodkaliumbad: 40 Grm. Jodkalium, 1 Liter destillirtes Wasser; nach der Auflösung hinzu: 5 Tropfen Silbercollodium mit Lackzusatz. (Filtriren!) Dieses Bad ist für die Aufnahmen des Venusdurchganges in Anwendung zu bringen, da sich zu diesem Zwecke die Anwendung ohne Bromsilber empfiehlt. Für Landschaftsaufnahmen bediene man sich dagegen folgenden jod- und bromhaltenden Bades:

e^1. Jodbromkaliumbad: 20 Grm. Jodkalium, 20 Grm. Bromkalium, 1 Liter destillirtes Wasser, nach der Auflösung hinzu: 5 Tropfen Silbercollodium mit Lackzusatz. Die Lösung wird einige Minuten lang gut geschüttelt und dann durch Fliesspapier filtrirt. Um etwa im Fliesspapiere enthaltenes unterschwefligsaures Natron zu entfernen, wasche man das Papierfilter mit mehrmals erneuertem Wasser und zuletzt durch zweimaliges Durchgiessen von destillirtem Wasser genügend aus.

Nachdem die mit Silbercollodium überzogene Platte in das Jodkaliumbad e gebracht ist, lässt man sie $^1/_2$ Minute ruhig verharren (in dem Jodbromkaliumbade e^1 lasse man die Platte mindestens 10 Minuten lang, weil die Bildung von Bromsilber langsam vor sich geht; in diesem Falle lasse man die Platte im Bade verweilen, während man die vorige Platte fertig präparirt), dann wird sie lebhaft genug bewegt, resp. in die Vertical-Cuvette getaucht, um den Alkoholäther der Schicht in der wässerigen Flüssigkeit zu lösen. Nach Ablauf einer Minute erscheinen keine Fettstreifen mehr auf der Platte, man hebt diese aus dem Bade und spült mit gewöhnlichem Wasser ab. Da sich Jodkalium (auch Bromkalium) leicht in Wasser löst, so ist dieses Abspülen mit Aufwand von nur wenig Zeit und Wasser sehr leicht ausgeführt und die Platten sind zuversichtlich rein. Nach dem Gebrauche wird das Bad in die Vorrathsflasche zurückfiltrirt, und wenn sich die Quantität zu sehr vermindert, neues Bad hinzugesetzt. Das auf der Platte nun befindliche Jodsilber ist, da es in einem Ueberschusse von Jodkalium gebildet wurde, im Allgemeinen lichtunempfindlich (nur das in einem Ueberschusse von salpetersaurem Silber dargestellte Jodsilber ist lichtempfindlich). In diesem Zustande kann man die Platten trocknen lassen und sie für spätere Verwendung aufbewahren. Die im Jodbromkaliumbade präparirten Platten dagegen enthalten in diesem Zustande lichtunempfindliches Jodsilber neben lichtempfindlichem Bromsilber, müssen daher vor Lichteinwirkung geschützt werden.

Um sie behufs der Aufnahme lichtempfindlich zu machen, zieht Vf. von allen Sensibilisatoren das salpeters. Silber vor, weil dieses ausserdem noch mit der Harzsubstanz eine organische Verbindung bildet, die in Analogie mit dem Collodium-Albuminprocesse hier die Function des Silber-Albuminates übernimmt. Folgendes

f. Silberbad dient dem Vf. zu fortwährendem Gebrauche: 6 Grm. salpeters. Silber, 100 C.-C. destillirtes Wasser, 3 Tropfen des Jodkaliumbades e. (Für Jodbromkaliumplatten setze man dafür 3 Tropfen des Jodbromkaliumbades e^1 zu.) Das Silber wird im Wasser gelöst, das Jodkaliumbad hineingetröpfelt und sehr gut geschüttelt. Das frisch gebildete Jodsilber wird zum grössten Theil von dem salpetersauren Silber aufgelöst. Man lässt über Nacht stehen zu diesem Zwecke, und filtrirt am andern Morgen. Dies Silberbad braucht nicht verstärkt zu werden; der geringe Silberconsum durch das Harz ist zu vernachlässigen. Man füllt demnach bei Abnahme der Quantität mit derselben Lösung nach, und filtrirt nach jedesmaligem Gebrauche in die Vorrathsflasche zurück. Die jodirte und gewaschene Platte (entweder eben erst gewaschen, also noch nass, oder seit unbestimmter Zeit reservirt, also trocken) wird nun in dieses Silberbad eingebracht, entweder in einer Vertical-Cuvette durch Eintauchen, oder, die Schicht nach oben, durch Ueberfliessen in einer zum Theil gedeckten flachen Schale. Die Platte bleibt eine halbe Minute lang im Silberbade und braucht nicht bewegt zu werden, wenigstens dann nicht, wenn man in einer Vertical-Cuvette silbert. Nach dem Herausnehmen und Abtropfenlassen passirt man sie durch eine flache Schale mit reinem Wasser, um die ringsum adhärirende Silberbad-Umhüllung derselben durch gelindes Bewegen zu verdünnen; dann wäscht man mittels einer mässig ausströmenden Giesskanne oder kleinen Brause eine kurze Zeit, badet die Platte auf den Fingerspitzen der linken Hand einige Male auf und nieder und hin und her, ganz unter Wasser in einem reichlich mit Wasser versehenen Gefäss und spült dann reichlich nach, zuletzt mit filtrirtem Wasser. Dieses letzte sorgfältige Waschen nach dem Silbern ist nicht zu umgehen und davon hängt die Haltbarkeit der Platten ab. Diese werden nun zum Trocknen in einem grossen Trockengestell oder in einem mit dünnem Zeuge überspannten Trockenkasten eingesetzt, letzteres um die Fliegen, Moskitos etc. abzuhalten; dabei, u. schon während des Präparirens selbstverständlich im dunkeln Raume vor jedem Lichtzutritt geschützt gehalten, auch vor der continuirlichen Bestrahlung durch die gelben Scheiben oder das den Dunkelraum etwa erhellende Kerzenlicht sollen die zum Trocknen aufgestellten Platten geschützt werden.

Die Belichtung soll nicht zu kurz bemessen werden; etwas reichliche Exposition schadet nicht. Sie ist dieselbe, wie für Collodium-Albuminplatten. Zwischen der Belichtung und der Entwickelung kann beliebige Zeit vergehen; Vf. kann jedoch nicht angeben, ob dann, wenn die Platten erst nach Monaten entwickelt werden sollen, die Zeit der Belichtung anders bemessen werden muss, als wenn die Entwickelung bald darauf erfolgte. Eine richtig belichtete Platte bedarf etwa eine Viertelstunde zum Entwickeln, Kräftigen, Fixiren und Waschen, und zeigt alle Details in den höchsten Lichtern,

und tiefsten Schatten, mit den reichsten Ton-Nuancen und den markigsten Contracten zwischen Hell und Dunkel. Die Entwickelung geschieht auf folgende Weise (saure Entwickelung):

g. Entwickler: a. 7 Grm. Pyrogallussäure, 1 Liter Wasser, 10 C.-C. Essigsäure, b. 100 C.-C. des Silberbades f, 10 Tropfen Essigsäure. Die Platte wird mit destillirtem Wasser angefeuchtet (übergossen oder eingetaucht), dann mit Pyrogalluslösung g a übergossen; nach einigen Momenten giesst man die Lösung in ein Entwickelungsgläschen ab, giebt einige Tropfen Silberlösung g b hinzu und übergiesst von Neuem. Das Bild erscheint bei richtiger Belichtung innerhalb der ersten halben Minute bis innerhalb 3 Minuten vollständig entwickelt und durch ein- oder zweimaliges Erneuern der Lösung ga + gb in wenig Minuten zur vollen Kraft gebracht. Dann wird, wie gewöhnlich, gespült, mit unterschwefligsaurem Natron (oder Cyankalium) fixirt und gut nachgewaschen. Erscheint es noch nicht kräftig genug, so kann jetzt noch mit ga + gb nach Belieben gekräftigt werden, doch muss, wie wohl als bekannt vorauszusetzen, in diesem Falle mit doppelter Sorgfalt vorher gewaschen werden, um braune Schwefelsilber-Niederschläge zu vermeiden, die sich durch zurückgebliebenes unterschwefligsaures Natron unfehlbar bilden würden. Auch für die Aufnahme des Venus-Durchganges ist bei diesem Verfahren der saure Entwickler mit wenig Silberzusatz unbedenklich zu empfehlen, eine Verbreiterung der Contouren tritt nur bei fortgesetztem Nachkräftigen ein, und dieses kommt bei der energischen Lichtwirkung der vollen Sonne gar nicht in Anwendung. Alkalische Entwickelung erheischt durchaus alterfahrene Operateure, ein Hauptnachtheil aber derselben ist, dass sie die Schicht lockert und hebt. Nach dem Trocknen werden die Platten gewärmt und mit dem unter d. angegebenen Negativlacke überzogen; dann nachgewärmt.

Es dürfte für die Praxis zwecklos, doch immerhin wissenswerth sein, bei diesem Processe das Verhalten des Albumins kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke überzog Vf. Platten mit dem Silbercollodium ohne Lackzusatz, jodirte, wusch ab, übergoss die Platte mit unjodirtem Albumin, wie es zu dem letzterwähnten Collodium-Albumin-Verfahren verwendet wird, wusch nochmals und liess die Platte trocknen, um sie in späterer Zeit zu sensibilisiren. Andere Platten sensibilisirte er sogleich durch Uebergiessen ungebrauchter Silberlösung 6 p. c. mit etwas Eisessigzusatz. Die Platten gaben identische Resultate, die sogleich gesilberten u. die erst getrockneten und nach Monaten gesilberten. Sie arbeiten etwas langsamer als die Lack-Platten, geben übrigens vortreffliche Resultate. Während die Farbe richtig belichteter Negativs im Collodium-Albuminprocesse olivengrünlich ist, sind diese Bilder bei ebenfalls richtiger Belichtung und Entwickelung violetbraun. Vf. sieht aus den bereits bekannt gegebenen Gründen von der Anwendung des Albumins auch für Silbercollodium für die Praxis ab. Er untersuchte ferner das Verhalten der Platten ohne Lack oder sonstigen Zusatz. Die lacklose Silbercollodiumplatte wurde jodirt, gewaschen und, eine Anzahl sogleich, eine Anzahl nach vorherigem Trocknen, im Silberbade f. sensibilisirt, gewaschen und getrocknet. Man hatte es hier nur mit reinem Jodsilber in Collodium, ohne eine andere Silberverbindung, zu thun, da sich das Pyroxylin indifferent verhält. Auf diesen Platten erzielte man nur ganz matte Bilder, wie auf ungeleimtem Papiere; der äusserst geringe Harzzusatz in dem angegebenen Verhältnisse erwies sich bei allen Proben als Bedingung für die Brillanz des Bildes und die Haltbarkeit der Schicht. Hier übernimmt die Silber-Harzverbindung; analog dem Silberalbuminate, die Rolle des freien salpetersauren Silbers im nassen Processe, als Sensibilisator, wegen einer Tendenz, Jod zu absorbiren.

Sobald in diesem Processe von einem Bromzusatze ganz abgesehen wird, also man es scheinbar nur mit Jodsilber und dessen Empfindlichkeit für die Spectralfarben von grösserer Brechbarkeit zu thun hat, so beweisen doch die damit aufgenommenen Platten, dass von einer Härte des Colorites, von einem Auslassen der grünen und rothen Partien, wie man es mit nur jodirtem Collodium zu erhalten gewöhnt ist, bei diesem Verfahren nicht die Rede ist. Alle Theile des Bildes sind nuancirt (auf bromjodirten Platten allerdings reicher). Hier scheint die neben dem Jodsilber gebildete und mit demselben wirkende organische Silberverbindung durch ihre eigene Lichtempfindlichkeit die Stelle des Bromsilbers annähernd zu vertreten. Man kann sich daher diesen Umstand gern gefallen lassen, da in allen den Fällen, wo es sich um Darstellung von Bromsilber neben dem Jodsilber handelt, das Präpariren bedeutend langsamer von Statten geht. Ein Bromzusatz würde in diesem Falle eher dazu beitragen, die homogene feinkörnige Structur der Schicht zu durchbrechen, ja die Schicht eher unempfindlicher zu machen, in allen den Fällen, wo die Platte nicht genügende Zeit für die vollständige Bildung von Bromsilber im Jodbrombade verweilte.

Betrachten wir die nach diesem neuen Verfahren erhaltene Trockenschicht vor und nach dem Belichten und Entwickeln unter dem Mikroskope, und richten wir unsere Aufmerksamkeit genau auf das der Schicht eigenthümliche Netz. Zunächst sei vor Allem erwähnt, dass das Netz an jeder Stelle der Platte nach Vollendung der ganzen Operation genau dieselben Figuren und diese genau an demselben Platze zeigt, wie vor der Belichtung; das Netz giebt somit dadurch selbst den besten und sichersten Beweis, dass die Schicht vollständig stabil und für den vorliegenden grossen Zweck vollkommen geeignet ist. Aus der Beschaffenheit des Netzes erkennt man aber sofort, ob man dem Collodium zu viel Lack zugesetzt hat. Je geringer der Lackzusatz, desto feinwandiger die Netzzeichnung, desto feinkörniger die Schicht, aber auch desto verreiblicher. Bei einem Lackzusatz von 1—6 Tropfen auf je 10 C.-C. Silbercollodium ist das Netz in seinen Wandungen sehr regelmässig; es tritt da am stärksten auf, wo das Collodium beim Uebergiessen auf der Platte am trockensten geworden; am Rande bilden sich stets langgezogene Netzmaschen, mit fast parallel liegenden langen gradlinigen Wandungen. Bei 4—6 Tropfen Lackzusatz ist das Netz immer noch fein genug und die

Haltbarkeit der Schicht lässt nichts zu wünschen; auch ist Material genug vorhanden zur Bildung einer genügenden Quantität der Harzsilberverbindung zur Erreichung der höchsten Kraft im Bilde. Bei einem Lackzusatze von mehr als 6 Tropfen reissen die Netzwandungen hier und da auf, meist in ihrer Längsrichtung, spalten sich, gewöhnlich in der Mitte; dieser Umstand tritt um so stärker auf, je mehr Lack zugesetzt wird; in solchen Fällen erkennt schon ein scharfes unbewaffnetes Auge eine über die ganze Platte verbreitete, an den dickern Stellen der Schicht gröber auftretende, durchsichtige Schraffirung; die Schicht scheint gleichsam durchfressen. Bei 9 oder 10 Tropfen Lackzusatz auf je 10 C.-C. Silber-Collodium sind fast alle Netzwände, die nach der Abfluss-Richtung des Collodiums zu liegen, gespalten, die Querwände ebenfalls zum grössten Theil; die Spalten treten oft in der Mitte bedeutend erweitert auf; dabei sind die Netzwände an sich sehr dick, die Structur der Schicht sehr grobkörnig, um jedes feine zufällige Stäubchen grobe körnige Agglomerate rundum gelagert. Da das Netz schon vor der Belichtung so aussieht, wie nach der Entwickelung, so erkennt man solche Platten schon vor der Belichtung, wenn man sie aufmerksam im durchfallenden Lichte betrachtet, man kann sie demnach bei Seite lassen; bei einem und demselben Lackzusatze kann sich der Fall nie ereignen, dass einige Platten homogen, andere schraffirt erscheinen; entweder alle sind sie gut, oder alle sind unbrauchbar. Letzeres ist nicht zu besorgen, wenn man sich nach genannten Vorschriften richtet. Am sichersten geht man, auf je 10 C.-C. Silbercollodium nicht mehr als 4—5 Tropfen Lack zuzusetzen; man kann unter Umständen eine Kleinigkeit an Intensität und Brillanz einbüssen, die man mit 6—7 Tropfen gewinnt, läuft aber niemals Gefahr, schraffirte Platten zu erhalten. Selbstverständlich darf man nach öfterem Uebergiessen das durch wiederholtes Abfliessen dicker gewordene Collodium nicht bis zu Ende so dick verwenden, sondern muss das Giessfläschchen mit ungebrauchtem Collodium öfter von Neuem füllen.

Ein ganz besonderer Vorzug dieses neuen Verfahrens besteht darin, dass die Schicht, wie die Erfahrung innerhalb Jahresfrist vor der Veröffentlichung desselben gelehrt hat, selbst bei anhaltender Einwirkung von feuchter Luft, von Frost und Hitze stabil bleibt; die die Schicht zusammensetzenden feinen Körnchen, die unter dem Mikroskope ausserordentlich homogen erscheinen, zeigen bei 60facher Linearvergrösserung noch keine wahrnehmbare Veränderung bei veränderten hygrodynamischen und thermodynamischen Verhältnissen; sie bleiben stets an ihrem Platze, so dass das Bild stets seinen primitiven Ort auf der Glasplatte behält und in seinen Contouren und Grössen-Verhältnissen nicht verändert wird. Den besten und untrüglichsten Beweis dafür liefern die photographischen Aufnahmen durchs Mikroskop, in denen genau dieselben Stellen der Platte, durch radirte Kreuze bezeichnet, ein Mal vor, ein Mal nach der Entwickelung, Fixirung, Waschung etc. dargestellt sind; auf diesen Bildern kann sich jeder Beschauer von der Identität und Congruenz der entsprechenden Netzfiguren der Schicht selbst überzeugen. Geschieht endlich die Messung an den resultirenden Bildern bei der Temperatur, welche die Platte nachweislich im Innern des Instrumentes während der Exposition hatte, so ist dem hohen wissenschaftlichen Zwecke der Expedition durch die Anwendung der Photographie hauptsächlich Genüge geleistet. (Phot. Arch. 15. 64.)

Technische Notizen.

Bleichen des Schellacks. Der auf die gewöhnliche Weise gebleichte Schellack liefert eine spröde Politur. Bessere Resultate erhält man nach folgendem Verfahren. Man löst den Schellack in 90gradigem Weingeiste und setzt der Auflösung so viel fein gekörnte Knochenkohle zu, dass dadurch ein dünner Brei entsteht. Das Gemisch setzt man mehrere Tage lang der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen aus, schüttelt während dieser Zeit wiederholt gründlich durch u. lässt endlich den Schellack, wenn dessen Bleiche nach Wunsch ausgefallen ist, durch ein Filter laufen. (Pol. C.-Bl. 28. 71.)

Verbesserter Gasofen, von J. J. Blackham. Das Gas brennt unter einem eisernen Dom aus Löchern eines concentrischen Ringes. Durch den Dom gehen eine Anzahl Röhren, welche nach unten, nahe dem Boden des Ofens horizontal auswärts bis an den äusseren Cylindermantel geführt sind und aufwärts in der Höhe des Ofens an dessen oberer Decke ausmünden. Die Luft streicht von unten in die geheizten Räume ein, erwärmt sich und tritt oben wieder aus. (J. f. Gasbel. und Wasservers.; Pol. J. 212. 79.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 23. **Chemisches** 10. Juni 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Studien u. Untersuchungen über die Sulphide: 1. Alkalische Sulphide; von BERTHELOT. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. W. Hofmann, *Dichtigkeitsmaximum des Wassers.* Dasselbe wird durch einen *Vorlesungsversuch* demonstrirt, indem man einen Schwimmer so präparirt, dass derselbe in Wasser von +4° eben noch schwimmt. Senkt man einen mit solchem Wasser gefüllten Cylinder in wärmeres oder kälteres Wasser, so sinkt der Schwimmer in beiden Fällen zu Boden. (WARMBRUNN und QUILITZ in Berlin fertigen derartige Schwimmer an.) (Ber. Ch. Ges. 7. 532.)

A. W. Hofmann erinnert an einen von BOUTIGNY zuerst angegebenen Versuch, welcher eine *Umkehrung des Leidenfrost'schen Versuches ist.* Ein massives Ellipsoid aus reinem Silber von 150—160 Grm. Gewicht ist mit einer Oese versehen, durch welche man einen starken Kupferdrath schlingt. Das Silber wird zur stärksten Rothgluth gebracht und dann rasch in ein grosses Becherglas voll Wasser eingesenkt. Das Metall hält sich ohne Zischen 4—6 Minuten lang sichtbar rothglühend unter der Oberfläche. Alsdann erfolgt plötzlich eine heftige Explosion, wobei das Wasser nach allen Seiten herumgeschleudert wird. (Ber. Chem. Ges. 7. 535.)

Wiesner, Ueber die *Beziehungen des Lichtes zum Chlorophyll.* Die wichtigeren Ergebnisse dieser Arbeit sind in Kürze folgende: Die am meisten leuchtenden Strahlen des Lichtes besitzen unter allen Antheilen des Sonnenspectrums nicht nur die höchste Assimilationskraft; sie sind es auch, welche die Entstehung des Chlorophylls am raschesten bedingen und diesen Körper am kräftigsten zerstören. Dieser Satz ist theilweise eine Bestätigung von Untersuchungen Anderer. Alle Theile des sichtbaren Sonnenspectrums haben die Fähigkeit, Chlorophyll zu bilden und zu zerstören, wie denselben nach den Untersuchungen Anderer auch die Fähigkeit zukommt, die Assimilation der Kohlensäure und des Wassers im Chlorophyllkorne zu bewerkstelligen. Nicht alle chemischen Arbeiten im Chlorophyllkorne werden, wie bis jetzt angenommen wurde, vorzugsweise durch die schwächer brechende Hälfte des Sonnenspectrums vollzogen; wohl gilt dieses für die Assimilation der Kohlensäure, für die Entstehung und Zerstörung (Oxydation) des Chlorophylls im Lichte, nicht aber für die Zerstörung (Oxydation) des Xanthophylls im Lichte, welche vorzugsweise durch die Strahlen der stärker brechenden Hälfte des Spectrums, namentlich durch die sogen. chemischen Strahlen hervorgerufen wird. Die Helligkeit, bei welcher das Ergrünen beginnt, ist eine viel geringere als diejenige, bei welcher die Zerstörung des Chlorophylls anhebt. Die Helligkeiten, bei welchen das Chlorophyll zerstört wird, fallen, so weit sich dies durch Versuche feststellen lässt, mit jenen zusammen, bei welchen im Chlorophyllkorne Kohlensäure und Wasser assimilirt werden. Hieraus folgt, dass das Chlorophyll kein directes Product der Assimilation ist, die Entstehung dieses Körpers vielmehr bereits organische Substanz voraussetzt, und dass die Zerstörung (Oxydation) des Chlorophylls in den Assimilationsprocess verwickelt ist. Chlorophyll- und Xanthophyllösungen bleiben im Dunkeln, selbst bei Gegenwart von gewöhnlichem (inactivem) Sauerstoffe unverändert. Im Lichte entfärben sich beide bei Sauerstoffzutritt. Es wurde im

Widerspruche mit Timirjaseff u. in theilweiser Uebereinstimmung mit Gerland gefunden, dass die im Lichte vor sich gehende Verfärbung des Chlorophylls (und Xanthophylls) ein Oxydationsvorgang ist, welcher bei Gegenwart von inactivem Sauerstoffe nur im Lichte stattfindet. — In Lösungsmitteln, welche, wie z. B. Terpentinöl, den absorbirten Sauerstoff in Form von Ozon enthalten, wird das Chlorophyll auch im Dunkeln zerstört. Dass das Ergrünen vergeilter Pflanzentheile im Sonnenlichte langsamer als im diffusen erfolgt, ferner in zerstreutem Lichte erwachsene, intensiv grüne Pflanzen bei sehr greller Beleuchtung blässer werden und erst bei mässiger Beleuchtung wieder ihre sattgrüne Färbung annehmen, ist lange bekannt, aber bis jetzt stets unrichtig erklärt worden. Diese Erscheinungen beruhen einfach darauf, dass bei hohen Lichtintensitäten mehr Chlorophyll zerstört als gebildet wird. (Wien. Anz. 1874. 81.)

W. Stein, Zur *Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten und Gläser.* Zwischen den Linienspectren glühender Dämpfe und den Absorptionsspectren gefärbter Flüssigkeiten u. Gläser besteht u. A. eine fundamentale Verschiedenheit, welche bis jetzt ganz unbeachtet geblieben ist, gleichwohl aber den Schlüssel zur Erklärung dieser Absorptionsspectren enthält. Das farbige Licht glühender Dämpfe wird bei seinem Durchgange durch ein Prisma normal gebrochen, das Licht gefärbter Flüssigkeiten und Gläser erleidet keine Brechung, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil es nicht durch das Prisma hindurchgeht. Der Beweis dafür ist leicht zu führen: Man stelle die gefärbte Flüssigkeit oder ein gefärbtes Glas, wie gebräuchlich, vor den Spalt des Spectroskopes, notire die Erscheinung u. bringe sie dann zwischen Prisma und Beobachtungsrohr, oder vor das Ocular des letzteren, oder endlich man sehe durch dieselben nach einem, auf einen Schirm projicirten Spectrum. Der Vergleich mit der ersten Beobachtung wird lehren, dass in allen vier Fällen die Erscheinung, abgesehen von etwas grösserer oder geringerer Deutlichkeit, übereinstimmt. Die drei letzten Modificationen des Versuches bewiesen unwiderleglich, dass es der Brechung wenigstens nicht bedarf. Der erste Versuch ist vielleicht nicht für Jeden sofort überzeugend, dennoch fällt es nicht schwer, einzusehen, dass der Beobachter dabei durch das Spectrum hindurch nach dem gefärbten Medium sieht, dass dieser Versuch eben nichts Anderes, als die Umkehrung des letzten ist. Es lässt sich aber weiter auch noch aus einem aprioristischen Grunde behaupten, dass die Farbenwellen der in Rede stehenden Medien nicht durch das Prisma gehen: für's Erste ist kein plausibler Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie eine Ausnahme von dem bewährten Gesetze der Brechung machen sollten, und alsdann unterliegt es keinem Zweifel, dass bei stattfindender Brechung die Erscheinung ein ganz anderes Aussehen haben müsste. Sobald wir über diesen Punkt im Klaren sind, kann unser Urtheil über das Wesen dieser Absorptionen nicht mehr schwanken, weil es sich nun um nichts Anderes, als um Farbemischungen mit ihren Folgen handeln kann. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9.** 383.)

H. Vogel, Bemerkung gegen *Schultz-Sellack's Berichtigung* (C.-Bl. 1874. 305.) (Ber. Chem. Ges. **7.** 550.)

H. Vogel, Ueber chemische *Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberhaloidsalze.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 545.)

Arth. Achard, Ueber *Differentialmanometer* mit zwei Flüssigkeiten. (Arch. sc. phys. et nat. **49.** 344.)

2. Allgemeine Chemie.

Becquerel, 4. Abhandlung über die *chemische Dynamik.* (C. r. **78.** 1169.)

O. Pettersson, Ueber *Molecularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 477.)

Becquerel, Ueber die Bildung verschiedener *krystallisirter Substanzen in capillaren Räumen.* (C. r. **78.** 1081.)

A. R. Leeds, Ueber die *Dissociation* einiger Verbindungen bei niedriger Temperatur. (Sill. Amer. Journ. [3] **7.** 197.)

Fr. Mohr, *Theorie der Dissociation oder Thermolyse.* (Ann. Chem. Pharm. **171.** 361.)

G. Wiedemann, Ueber die *Dissociation der wasserhaltigen Salze.* (J. prakt. Chem. [N. F.] **9.** 338; C.-Bl. 1874. 210.)

J. Blake, Ueber den Zusammenhang zwischen *Isomorphismus, Moleculargewicht und physiologischer Wirkung.* (Sill. Amer. Journ. [3] **7.** 193.)

W. N. Hartley, Versuche über die *chemische Constitution der Salzlösungen.* (Chem. N. **29.** 148.)

3. Anorganische Chemie.

M. Salzmann, Zur Kenntniss des *Phosphams.* In einem 1 Mtr. langen und etwa $2^1/_2$ Cmtr. weiten Glasrohre wurde scharf getrocknetes Ammoniak über mässig erhitztes Phosphorpentachlorid geleitet, bis keine Salmiaknebel mehr auftraten. Nach beendigter Reac-

tion wurde die Masse in Wasser aufgeschlämmt, filtrirt und zwei Wochen lang mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wurde; dann wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure, dann mit Kalilauge mehrere Tage digerirt, nochmals mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich noch mit Aether geschüttelt, um noch etwa vorhandenen Chlorphosphorstickstoff zu lösen, endlich scharf getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 1 p. c. des angewandten Phosphorpentachlorides. Das Product stellt ein weisses, amorphes, leichtes Pulver dar, das sich sehr indifferent verhält. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, conc. Salzsäure, in Alkalien und verdünnter Salpetersäure; in conc. Salpetersäure ist es wenig, in conc. Schwefelsäure vollständig löslich und durch Alkalien nicht wieder ausfällbar. Mit Aetzkali oder Salpeter geschmolzen, wird es unter Entwickelung von Ammoniak gelöst und beim Glühen im Wasserstoffstrome in Phosphorwasserstoff, rothen Phosphor und Ammoniak zerlegt. Die Analyse ergab im Mittel 65,83 P, 32,70 N und 3,16 H. Die diesen Zahlen annähernd entsprechende Formel wäre $H_4P_3N_3$, doch ist Vf. der Ansicht, dass er es nicht mit einer einheitlichen Substanz, sondern mit einem Gemenge verschiedener, annähernd gleich zusammengesetzter Phosphorstickstoffverbindungen zu thun gehabt hat. (Ber. Chem. Ges. 7. 494.)

A. W. Hofmann, *Natriumpresse* zur Herstellung von Natriumdrath. Ein derartiger Apparat, bestehend aus einem hohlen Messingcylinder mit feiner Oeffnung, in welche man einen Stempel hineinschraubt, wird durch Warmbrunn und Quilitz in Berlin geliefert. (Ber. Chem. Ges. 7. 534.)

C. Rammelsberg, Ueber *Baryt* und *Bariumsuperoxyd*. Das Glühproduct von salpetersaurem Baryt ist nicht Baryt, sondern eine sauerstoffreichere Verbindung, für welche man die Formel $2BaO + BaO_2$ annehmen kann. Ein Bariumsuperoxyd wurde analysirt u. darin im Mittel 6,12 p. c. Sauerstoff (über dem des Oxydes) gefunden. Daraus liess sich die Formel Ba_2O_7 berechnen. (Ber. Chem. Ges. 7. 542.)

Th. Knösel, Vorläufige Mittheilung über *Jodthalliumverbindungen*. (Ber. Chem. Ges. 7. 576.)

H. Schiff, Ueber *Chromsäurederivate*. Vf. discutirt die Formel des sogen. Chromdioxydes, CrO_2, und glaubt, dass dasselbe mit grösserer Wahrscheinlichkeit als Chromchromat, $Cr(Cr_2O_2)O_4$, zu betrachten sei, dass aber einzelne, auf trocknem Wege erhaltene Dioxyde wohl auch als Superoxyde angesprochen werden könnten. Für die von Thorpe erhaltene Verbindung $Cr_2O_6Cl_2$ hält er nach Eigenschaften und Bildungsweise die Formel

$$CrO_2\begin{cases}Cl\\O\end{cases}\Big\}Cr, \quad CrO_2\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$$

verglichen mit dem Salze von Peligot

$$CrO_2\begin{cases}Cl\\O\end{cases}\Big\}Mg \quad CrO_2\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$$

nicht für zuverlässig, sofern letztere eigentlich nur die auf ein zweiwerthiges Metall übertragene Formel des Kaliumsalzes, $CrO_2\begin{cases}Cl\\OK\end{cases}$, in sich enthalte. Er bespricht die Constitution der Lösung des Kaliumdichromates, und die Discussion einiger Umsetzungserscheinungen leitet ihn dahin, dieses Salz auch in Lösung als eine neutrale Verbindung zu betrachten, also abweichend von der Lösung des entsprechenden Sulphates und Chromsulphates, welche sich bekanntlich mit Wasser zersetzen. (Ber. Chem. Ges. 7. 591.)

J. M. Merrick, *Verhalten des Bleies und Zinns zu Essigsäure und Terpentinöl*. Dem Vf. wurde ein Stück Bleiblech übergeben, welches den Boden eines zur Aufbewahrung von Terpentinöl benutzten, mit Blei ausgefütterten Gefässes gebildet hatte, im Laufe der Zeit völlig zerfressen und mit einem weissen Pulver bedeckt war. Letzteres erkannte er als Bleiweiss. Es ist anzunehmen, dass das Terpentinöl, welches, wie schon Saussure fand, in 9 Monaten sein 128faches Volum Sauerstoff aufnehmen kann, als Sauerstoffüberträger auf das Metall gedient hat. Laurent beobachtete an den Deckeln von Zinnbüchsen, in welchen Terpentinöl aufbewahrt worden war, weisse körnige Krystalle von ameisensaurem Zinkoxyde. Dies veranlasste den Vf., die Einwirkung von Essigsäure und Terpentinöl auf Zinn zu untersuchen. Das Metall wurde in Blechform in die Flüssigkeit getaucht und nach verschiedenen Zeiten der Gewichtsverlust desselben bestimmt. Ein Zinnblech von 28,948 Grm. Gewicht hatte in 118 Stunden in Eisessigsäure im Ganzen 1,848 Grm. an Gewicht verloren, was gleich 6,46 p. c. ist. In einer Mischung von gleichen Theilen Eisessigsäure und Wasser betrug der Gewichtsverlust in derselben Zeit 0,15 p. c. und in Terpentinöl nur 0,0025 p. c. (Amer. Chemist 1874. 289.)

Favre und **Laurent**, Ueber die *thermischen Vorgänge* beim Zusammendrücken der Flüssigkeiten. (Ann. Chim. Phys. [5] 1. 433.)

4. Organische Chemie.

F. H. Williams, Ueber die *Synthese von Kohlenwasserstoffen* durch die Behandlung von Gusseisen mit Säuren. (Sill. Amer. Journ. [3] **6.** 363.)

A. W. Wright, Ueber die *Oxydation von Alkohol u. Aether* durch Ozon. (Sill. Amer. Journ. [3] **7.** 184.)

H. Schiff, Ueber das von Delffs (Jahresber. 1858. 396) modificirte Debus'sche Verfahren zur *Darstellung der Oxydationsproducte des Alkohols.* Dasselbe hat dem Vf. gute Resultate geliefert. Er fügt noch hinzu, dass es nicht einmal nöthig ist, rothe rauchende Salpetersäure anzuwenden; auch gewöhnliche conc. Säure giebt eine befriedigende Ausbeute. Einen Litercylinder beschickt man mit 550 C.-C. Weingeist, unter welchen man ohne Einschaltung von Wasser 450 C.-C. Säure schichtet. Aufgesetzte Sicherheitsröhren, etwas Wasser enthaltend, bewirken den Verschluss und gestatten jeder Zeit, den Fortgang der Oxydation an den durchschlagenden Blasen zu beurtheilen. Ein Dutzend solcher Cylinder befindet sich in einer mit Wasser gefüllten kleinen Badewanne in einem 17–20° warmen Raume. Die Verarbeitung wird nach 4—5 Wochen vorgenommen. (Ann. Chem. Pharm. **172.** 8.)

Eug. Demole, Neue Methode zur schnellen Darstellung des *Glykols.* Gleiche Moleküle von Aethylenbromid und Kaliumacetat werden mit 80grädigem Alkohol 16 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, das Bromkalium abfiltrirt und die Flüssigkeit destillirt. Man erhält eine bedeutende Menge Essigäther, ungefähr 44 p. c. unverändertes Aethylenbromid und etwa 11 p. c. Glykol. (Ber. Chem. Ges. **7.** 641.)

Lorin macht Mittheilung über die Darstellung des *Glykoldiformins*, bezüglich dessen **Henninger** Prioritätsansprüche erhebt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21.** 409. 410.)

H. Schiff, Ein *Condensationsproduct des Glyoxals*: $C_{12}H_{14}O_{12}$, *Hexaglyoxalhydrat* (Ann. Chem. Pharm. **172.** 1; C.-Bl. 1873. 403.)

H. Schiff bestätigt eine Beobachtung **E. Paterno's,** dass bei der *Darstellung von Essigäther* und von *Jodäthyl* mit wasserfreien Materialien ein weniger gutes Resultat erzielt werde. Er fand, dass bei Aetherificirungen ein etwas gewässerter Weingeist bessere Resultate giebt als absoluter, und hat darüber sogar mehrmals vergleichende Versuche anstellen lassen. Diese Versuche ergaben meist eine geringere Ausbeute bei Anwendung von absolutem Alkohol. (Ber. Chem. Ges. **7.** 592.)

Neison, Ueber die *Sebacylsäure.* (J. Chem. Soc. [2] **12.** 301; C.-Bl. 1874. 278.)

A. Pinner, *Reduction der Trichlorangelactinsäure.* Durch Behandlung dieser Säure, $C_5H_5Cl_3O_3$, mit granulirtem Zink erhält man Monochlorangelactinsäure, $C_5H_7ClO_3$. Die Reaction verläuft also anders als bei der Trichlormilchsäure (C.-Bl. 1874. 279.) (Ber. Chem. Ges. **7.** 589.)

C. Hell und **E. Lauber,** Ueber eine einfache Bildungsweise der *Crotonsäure.* Dieselbe gelingt durch Behandlung von α-Monobrombuttersäure mit alkoholischem Kali. (Ber. Chem. Ges. **7.** 560.)

C. Bischoff, Ueber die dem *Stenhouse'schen Körper* (C.-Bl. 1872. 261) verwandten Verbindungen. *Urethanabkömmlinge:* Einwirkung von Acetal, Monochloracetal, Chloral, Bromal, Crotonchloral, Valeraldehyd, Monochlorvaleral und Bittermandelöl auf Urethan. (Ber. Chem. Ges. **7.** 628.)

E. Schulze und **A. Urich,** Ueber die *Zusammensetzung des Wollfettes.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 570; J. prakt. Chem. [N. F.] **9.** 321.)

A. Oppenheim und **S. Pfaff,** Beiträge zur Kenntniss der *Terpene*: Tereben, Borneen, Geranien, Eukalypten. (Ber. Chem. Ges. **7.** 625.)

E. Paterno, Ueber die *Identität des Campher- und Tereben-Cymols.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 591.)

Ferd. Tiemann u. **Wilh. Haarmann,** Ueber das *Coniferin* und seine Umwandlung in das aromatische Princip der *Vanille.* Das Coniferin wurde von Kubel (C.-Bl. 1866. 332) zuerst in reinem Zustande dargestellt, u. das später von Th. Hartig sogenannte Abietin mit demselben identisch gefunden. Die Vff. haben die von Kubel begonnenen Untersuchungen von Neuem aufgenommen. Sie beschreiben die Darstellung und die Eigenschaften des Coniferins. Die Zusammensetzung entspricht am besten der Formel $C_{16}H_{22}O_8 + 2aq$. Durch Emulsin spaltet sich die Substanz in Zucker in eine in Aether lösliche krystallinische Verbindung nach

$$C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3.$$

Dieses Spaltungsproduct geht, wenn man seine Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, in einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag, wahrscheinliche eine polymere Verbindung des ersteren über. Das krystallinische Spaltungsproduct, welches in reinem Zustande und frisch dargestellt, vollständig geruchlos ist, nimmt nach einiger Zeit einen schwachen, aber charakteristischen Vanillegeruch an. Derselbe Geruch

tritt auf, wenn man das krystallisirte oder das auf die eine oder die andere Weise erhaltene amorphe Spaltungsproduct, also auch Coniferin mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und wird noch deutlicher, wenn man an Stelle der Schwefelsäure ein Oxydationsgemisch aus Kaliumdichromatlösung und Schwefelsäure anwendet. Die Vff. haben auf letzterem Wege die riechende Substanz rein dargestellt. Dieselbe bildet schöne weisse, meist sternförmig gruppirte Nadeln, welche in hohem Grade den charakteristischen Geruch und Geschmack der Vanille besitzen. Die Krystalle schmelzen bei 80—81° (uncorr.), sind leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Die Formel entspricht $C_8H_8O_3$. Verschiedene Salze wurden untersucht, welche sämmtlich nach der Formel $C_8H_7RO_3$ zusammengesetzt sind. Ein Bromsubstitutionsproduct $C_8H_7BrO_3$, ebenso ein Jodsubstitutionsproduct wurden dargestellt. Die Vff. nennen die Verbindung *Vanillin*. Sie ist identisch mit den auf der Aussenfläche der Vanilleschoten sich ausscheidenden glänzenden weissen Nadeln. (Ueber letztere vergleiche Carles C.-Bl. 1872. 534.) Hieran schliessen die Vff. Mittheilungen über Beziehungen des Vanillins zu anderen bekannten Kohlenstoffverbindungen und die Constitution desselben, woraus sich auch die *Constitution des Coniferins* ergiebt. Dasselbe ist ein Glykosid, welches durch die Vereinigung der Moleküle des Traubenzuckers und des Methyl-Aethyläthers des Protocatechusäurealdehyds unter Austritt von Wasser entstanden ist. (Ber. chem. Ges. **7**. 608.)

Rud. Biedermann u. **L. Remmers**, *Bromnitronaphtol*. Bromacetnaphtalid (Rother) wurde durch Nitriren in essigs. Lösung in das *Bromnitroacetonaphtylamin* umgewandelt. Dasselbe giebt durch Kochen mit conc. Natronlauge unter Ammoniakentwickelung ein Bromnitronaphtol, welches sich in seinem Aeusseren kaum vom Nitronaphtol unterscheidet. (Ber. Chem. Ges. **7**. 538.)

A. Behr u. **W. A. van Dorp**, Ueberführung von *β-Benzoylbenzoësäure* in *Anthrachinon*. Dieselbe wird erzielt durch Wasserentziehung aus der Säure durch Phosphorsäureanhydrid. (Ber. Chem. Ges. **7**. 578.)

M. Hayduck u. **H. Limpricht**, *Orthoamidoparasulphotoluolsäure* und deren Derivate: Orthokresolparasulphosäure, Aethylkresolparasulphosäure, Methylkresolsulphosäure, Nitroorthokresolparasulphosäure, Nitroorthobromparasulphotoluolsäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 552.)

Tommasi u. **Meldola**, Einwirkung von *Trichloracetylchlorür auf Amine:* 1. auf *Anilin:* Phenyltrichloracetamid. (J. Chem. Soc. [2] **12**. 312; C.-Bl. 1874. 280.)

E. Lippmann, Ueber das *Aethenyldiphenyldiamin*. Vf. stellte dasselbe durch Behandlung von Acetanilid mit Fünffach-Chlorphosphor dar. (Ber. Chem. Ges. **7**. 541.)

Rud. Biedermann, Ueber *Aethenyldiphenyldiamin*. Dasselbe wurde nach A. W. Hofmann's Angabe (C.-Bl. 1866. 308) bereitet. Es hat die Structurformel $C_2H_2\begin{matrix}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$. Die Erwartung, es durch Wasserstoffanlagerung in Aethylidendiphenyldiamin überführen zu können, hat sich nicht erfüllt. Dagegen stellte Vf. daraus das *Aethenyldiphenyldiamindibromid* und das *Aethenyldinitrodiphenyldiamin* dar. (Ber. Chem. Ges. **7**. 539.)

A. Oppenheim u. **S. Pfaff**, Ueber *Quecksilberamide:* Phenylirtes Quecksilberacetamid $(C_2H_3ONC_6H_5)_2Hg$, aus Acetanilid und Quecksilberoxyd. (Ber. Chem. Ges. **7**. 623.)

Tommasi, Einwirkung von *Benzylchlorür auf Campher*. (J. Chem. Soc. [2] **12**. 312; C.-Bl. 1874. 280.)

C. R. A. Wright, Ueber das ätherische *Wermuth u. Citronenöl*. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 317.)

A. W. Hofmann, Ueber das *Naphtalinroth*. Dasselbe bildet eine sehr ephemere Leukoverbindung durch Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Zinkstaub. In Berührung mit Luft wird diese sofort wieder in Naphtalinroth zurückverwandelt. Diese Reaction wird als *Vorlesungsversuch* empfohlen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 530.)

Peter Griess, Ueber eine neue Bildungsweise des *Benzkreatins*. Wie Volhard durch Einwirkung von Cyanamid auf Sarkosin das Kreatin synthetisch dargestellt hat, so gewinnt Vf. das Benzkreatin durch Einwirkung von Cyanamid auf Amidobenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 574.)

H. Weidel, Ueber das *Cinchonin*. Ueber diese bereits früher kurz erwähnte Untersuchung (C.-Bl. 1873. 167) hat **Hlasiwetz** der Wiener Akademie einen ausführlichen Bericht eingereicht. Bei Versuchen über die Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure hatte Vf. früher gefunden, dass hierbei ziemlich glatt und ohne die Bildung von Nebenproducten die Nicotinsäure, eine krystallisirte, wohl charakterisirte Säure entsteht. Dies führte dazu, auch das Chinolin in dieser Richtung zu prüfen und nachdem constatirt war, dass auch dieses eine entsprechende krystallisirte Säure liefert, über welche später berichtet werden soll, wurde das Cinchonin, aus welchem das Chinolin entsteht, in Angriff genommen, um dadurch wo möglich Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieser und verwandter Pflanzenbasen, der sogenannten „Alkaloïde" zu gewinnen. Die hauptsächlichsten Resultate sind folgende.

Die Oxydation des Chinchonins mit Salpetersäure liefert zunächst vier Säuren, deren Entstehung nach folgenden Gleichungen gedacht werden kann:

I. $C_{20}H_{24}N_2O + 8O = C_{20}H_{14}N_2O_4 + 5H_2O$
Cinchonin. Cinchoninsäure.

II. $C_{20}H_{14}N_2O_4 + NHO_2 + 5NHO_3 = \begin{cases} C_{11}H_8N_2O_6 \\ \text{Cinchomeronsäure.} \\ C_9H_8N_2O_4 \\ \text{Chinolsäure} \\ 3H_2O + 4NO_2 \end{cases}$
Chinoninsäure.

III. $C_{11}H_8N_2O_6 + 2O = C_{11}H_8N_2O_8$
Cinchomeronsäure. Oxycinchomeronsäure.

Alle diese Säuren sind gut krystallisirende wohl ausgeprägte Verbindungen, deren Formeln durch die Analysen mehrerer Salze controlirt sind. Es hat einer Reihe mühsamer Versuche bedurft, um sie aus dem rohen Gemische der Oxydationsproducte zu isoliren und zu reinigen. Die Abhandlung enthält hierüber ganz verlässliche Vorschriften.

Die interessanteste dieser vier Säuren ist die nach II entstehende *Cinchomeronsäure* (von „Cinchonin" und *μερος*, „Theil"), die sich dadurch auszeichnet, dass sie durch Behandlung mit H im statu nascendi in eine stickstofffreie starke dreibasische Säure übergehen kann, welche ihres Theils bei der trockenen Destillation glatt in ein krystallisirtes Pyroproduct, in Kohlensäure und Wasser zerfällt.

Man hat nämlich

I. $C_{11}H_8N_2O_6 + 3H_2O + 6H = 2NH_3 + C_{11}H_{14}O_9$
Cinchomeronsäure. Cinchonsäure

II. $C_{11}H_{14}O_9 - 6CO_2 - 2H_2O - C_{10}H_{10}O_5$
Cinchonsäure. Pyrocinchonsäure.

Die *Chinolsäure*, das zweite wichtigste Zersetzungsproduct des Cinchonins, ist als ein Derivat der Chinolins erkannt worden. Sie enthält ein Atom N in der Form von NO_2.

C_9H_7N $C_9(H_4 . OH . OH . NO_2)N$
Chinolin. Chinolsäure.

Die *Cinchoninsäure* entsteht durch den Austausch von H_8 gegen O_4 aus dem Cinchonin; sie ist möglicherweise das Carboxylderivat des Chinolins, wenn man ihre Formel halbiren darf.

$$C_{10}H_9NO_2 = C_9H_6N . COOH.$$

Wenn es in diesem Augenblicke noch nicht möglich ist, aus diesen Thatsachen die Constitutionsformel des Cinchonins endgiltig festzustellen, so liegt das daran, dass die Constitution des Chinolins, des Hauptproductes der Spaltung des Cinchonins, noch näher aufzuhellen ist, und dass die erhaltene stickstofffreie Säure vorerst noch mit keiner der bekannten Pflanzensäuren, denen sie sich ähnlich verhält, identisch oder von ihr ableitbar ist. Ihr Zerfallen in *Pyrocinchonsäure* hat Analogie mit dem der Citronsäure in Itaconsäure.

$C_6H_8O_7 - CO_2 - H_2O = C_5H_6O_4$
Citronsäure. Itaconsäure.

$C_{11}H_{14}O_9 - CO_2 - 2H_2O = C_{10}H_{10}O_5$
Cinchonsäure. Pyrocinchonsäure.

Vorläufig muss man sich daher mit einer noch discutirbaren Formel für das Cinchonin begnügen, und als eine solche, die auch noch dazu dienen kann, zu weiteren Versuchen zu veranlassen, wird in dem theoretischen Theil der Abhandlung

$CH_2 - C_9H_{10}N$
| | aufgestellt, nach welcher sich nicht nur die Versuche des Vf., sondern auch
| 0 die Thatsachen, welche man aus anderen Arbeiten bereits kennt, am besten
| | erklären lassen. (Wiener Anz. 1874. 78.)
$CH_2 - C_9H_{10}N$

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Schützenberger benutzt die *Saucrstoffabsorption durch Hefe* zur Demonstration der *Verwandlung des arteriellen Blutes in venöses* ausserhalb des Organismus. Taucht man nämlich Blut, das in einer dünnen Membran eingeschlossen ist, in Wasser, in welchem Hefe aufgeschlemmt ist, und setzt man das Ganze einer Temperatur von 35° aus, so absorbirt die Hefe den Sauerstoff des arteriellen Blutes, und nach 1 Stunde ungefähr ist das Blut venös geworden. Beim Schütteln an der Luft nimmt es von Neuem Sauerstoff auf und wird wieder

arteriell. Vf. hat einen Apparat angefertigt, der das Phänomen noch besser versinnlicht; denn er lässt in denselben rothes (arterielles) Blut eintreten und erhält am anderen Ende schwarzes (venöses) Blut, das er von Neuem mit Sauerstoff sättigt und in den Apparat zurücktreibt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21.** 286; Ber. Chem. Ges. **7.** 484.)

Ad. Mayer, *Saccharomyces cerevisiae und der freie Sauerstoff*, mit Beziehung auf die Mittheilung von O. Brefeld über den Sauerstoffbedarf des Bierhefepilzes. (Ber. Chem. Ges. **7.** 579.)

A. Pavesi u. **E. Rotondi** haben eine als *Parabuxin* bezeichnete basische Substanz, welche von **B. Pavia** bei der Darstellung von Buxin aus Buxus sempervirens als Nebenproduct erhalten wurde, analysirt. Während das Buxinsulphat in Weingeist ziemlich leicht löslich ist, zeigt sich das Parabuxinsulphat darin unlöslich. Aus heissem Wasser erhält man letzteres Sulphat in farblosen, amorphen Warzen von der Zusammensetzung $C_{34}H_{46}N_2O,SH_2O_4$. Auch ein in mikroskopischen Nadeln erhaltenes Chlorhydrat $C_{34}H_{46}N_2O,2HCl$, das entsprechende Chlorplatinat, sowie die als weisse Gelatine fällbare freie Base sind mit überein stimmenden Resultaten analysirt worden. Das Nitrat setzt sich aus der heissen Lösung in perlglänzenden Schuppen ab. (Ber. Chem. Ges. **7.** 590.)

E. v. Gorup-Besanez, Ueber *Ostruthin*, einen neuen krystallisirbaren Pflanzenbestandtheil aus der Meisterwurzel. (Ber. Chem. Ges. **7.** 564.)

B. Arenstein, Ueber die *Darstellung salzfreier Albuminlösungen.* Vf. hat die Angabe Graham's, dass das Albumin nach 3- bis 4tägiger Diffusion durch vegetabilisches Pergament beim Verbrennen keine Spur Asche mehr hinterlasse, aufs Neue einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass Graham's Angaben vollständig richtig sind. Zu diesen Diffusionsversuchen darf man jedoch nur sehr feines Pergamentpapier aus der Fabrik von de la Rue in London verwenden, da mit keinem deutschen Fabrikat das gewünschte Ziel zu erreichen war. Die vom Vf. erhaltenen höchst interessanten Resultate sind folgende: 1. Das Albumin ist ein vollkommen in Wasser löslicher Körper, zu dessen Auflösung in den thierischen Flüssigkeiten weder die löslichen noch die unlöslichen Salze derselben irgend etwas beitragen. 2. Das reine Albumin wird weder durch Siedhitze, noch durch Alkohol coagulirt; die durch diese Agentien bewirkte Gerinnung desselben ist durch den Salzgehalt seiner Lösungen bedingt. Ein ähnliches Verhalten gegen Alkohol zeigt die lösliche Modification der chemisch reinen Arabinsäure, welche bekanntlich in wässeriger Lösung auch nicht durch Alkokol gefällt wird, sich aber auf Zusatz weniger Tropfen einer Salzlösung sofort in Flocken ausscheidet (Neubauer). 3. Es existirt keine Verbindung des Albumins mit den unlöslichen Salzen der thierischen Körperflüssigkeiten, welcher diese Salze ihre Auflösung in den letzteren verdanken; vielmehr werden dieselben in Lösung erhalten durch Vermittelung einer im Blutserum sowohl als im Eiereiweiss enthaltenen organischeu Substanz, welche nicht zu den Eiweisskörpern gehört. 4. Neben dem Albumin enthalten das Blutserum und das Eiereiweiss einen anderen wesentlich von demselben unterschiedenen, in Wasser unlöslichen, durch die krystalloiden Bestandtheile dieser Flüssigkeiten gelösten Eiweisskörper, — die fibrinoplastische Substanz oder das Paraglobulin. 5. Das reine Serumalbumin wird durch Aether gefällt, nicht aber das reine Eialbumin; bei Gegenwart von Salzen ist die Wirkung des Aethers die umgekehrte. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 71.)

v. Nussbaum, über die *Narkose mit Stickstoffoxydulgas.* Das Stickstoffoxydulgas, sog. Lustgas, wurde wiederholt als Anästheticum empfohlen, ebenso oft aber wieder verworfen. Im Jahre 1799 entdeckte Davy die anästhesirende Wirkung dieses Gases. Das ofte Misslingen dieser Narkosen erlaubte aber nie deren Einführung in die Praxis. 1844 machte der Zahnarzt Wells wieder gelungene Experimente; als er aber nach Boston reiste und sie dort produciren wollte, misslang es gänzlich; der Knabe schrie während der Zahnextraction laut auf. Bis 1860 verstummte deshalb wieder jede Anpreisung. Dann aber wurden sehr viele gelungene Narkosen bekannt, welche in Amerika von Porter und Ziegler, in Paris von Evans, in Berlin von Sauer und in der neuesten Zeit von Taylor, Patruban, Wecker und Anderen mit Befriedigung erprobt wurden. Nach München wurde die Methode von einem in Amerika gebildeten Zahnarzte gebracht, und vom Publicum so schwärmerisch aufgenommen, dass viele Patienten diese Narkose bestimmt verlangten. Aus diesem Grunde beschäftigte sich Nussbaum speciell damit. Er lässt es direct aus dem Gasometer mittels eines bei C. Ash u. Sons in Berlin gefertigten Mundstückes einathmen. Das Mundstück verhindert den Zutritt atmosphärischer Luft, lässt aber die ausgeathmete Luft nicht in den Gasometer zurück, sondern frei in das Zimmer treten. Liebig hatte bekanntlich vom Lustgase dieselbe Ansicht, welche auch Bruns in seinem neuesten Werke noch vertritt, nämlich, dass es nicht geeignet sei, vollständige Anästhesie zu erzeugen. Liebig kam selbst zum Vf., fand das Gas ganz gut bereitet und wohnte zu seiner grössten Ueberraschung drei kleinen Operationen bei, welche mit ganz gelungener Lustgas-Narkose gemacht wurden. Es waren eben ausgesuchte Personen, an welchen diese Narkose bereits früher erprobt war. — Die Vorzüge solcher Narkosen sind folgende: Die Narkose tritt sehr rasch ein, in $^3/_4$ bis 1 Minute; sie ist viel weniger unangenehm. Man wird von keinem scharfen oder ekelerregenden Geruche belästigt, behält kein Kopfweh, keine Uebelkeit zurück, selbst wenn man

alsbald nach dem Essen narkotisirt wird. Eine Minute später ist man schon wieder ganz wach und arbeitsfähig; doch hat die Methode auch grosse Schattenseiten: Das Gas ist sehr mühsam zu bereiten, ist theuer, schwer aufzubewahren, noch schwieriger zu transportiren, denn die hierfür benutzten Kautschukballons lassen viel Gas entweichen; ferner finden sich sehr viele Menschen, welche von Lustgas wohl recht aufgeregt und cyanotisch, niemals aber anästhesirt werden, wenn sie auch noch so lange davon inhaliren. Bei 280 Versuchen hat Vf. diese grosse Unannehmlichkeit 37 Mal erfahren. Vf. musste dann, um die Operation machen zu können, sofort Chloroform anwenden, was zwar nie Nachtheile brachte. Ferner ist das Stadium der Anästhesie so kurz, nur 40—70—100 Secunden, dass höchstens ein paar Zähne ausgezogen, ein Abscess geöffnet, eine Drainage gelegt, nie aber eine ernstere Operation gemacht werden kann. Das Schlimmste aber ist die eintretende starke Cyanose, welche fast nie fehlt. Lässt man neben dem Lustgase atmosphärische Luft einathmen, so kommt fast nie Anästhesie zu Stande; thut man es aber nicht, so ist die Cyanose erschreckend und ganz bestimmt nicht ungefährlich. Vf. hat über 18,000 Kranke mit Chloroform betäubt und keinen Menschen gefunden, wo es bei sorgfältiger Anwendung nicht Erfolg gehabt hätte, auch hat er keinen einzigen Todesfall zu beklagen. Bei diesen 280 Stickstoffoxydul-Narkosen muss er aber 37 gänzliche Nichterfolge und sogar schon einen Todesfall aufzählen. Als Résumé seiner Erfahrungen findet er, dass die Stickstoffoxydul-Narkose für einzelne Menschen, namentlich für zarte Constitutionen, eine gewisse Annehmlichkeit, für den Chirurgen aber eine Plage und ein unzuverlässiges und nicht ungefährliches Experiment ist. (Pharm. C.-H. **15**. 15.)

E. v. Gorup-Besanez, Weitere Mittheilung über das Auftreten von *Leucin neben Asparagin* während des Keimprocesses der Wicken. (Ber. Chem. Ges. **7**. 569.)

C. Aeby, Ueber die *Constitution des Knochenphosphates.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 555.)

A. Pavesi und **E. Rotondi,** Bericht über die Arbeiten der *landwirthschaftl. Versuchs-Station* in Mailand. (Ber. Chem. Ges. **7**. 589.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

vom Rath, Ueber die Krystallisation und Zwillingsbildungen des *Tridymits.* (Berl. Monatsber. 1874. 165.)

A. Scheurer-Kestner und **Ch. Meunier-Dollfus,** Untersuchungen *russischer Kohlen* aus dem Bassin von Donetz und Tula. Mehrere der von den Vff. untersuchten Kohlensorten erwiesen sich als ausserordentlich rein. Sie enthielten nur 2—3 p. c. Asche. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S] **21**. 402.)

H. How, Analyse *zweier Kohlensorten* vom Cap Breton. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 325.)

W. M. Fontaine, Ueber das *Asphaltlager* in West-Virginia. (Sill. Amer. Journ. [3] **6**. 409.)

O. Bach, Untersuchung der *Kirchhofbrunnenwässer Leipzigs.* Die Untersuchung der Kirchhofwässer Dresdens durch Fleck hat die auffallende Thatsache ergeben, dass aus einem Boden, der mit den Producten der Fäulniss und Verwesung jedenfalls gesättigt, ja sogar übersättigt ist, dennoch das Wasser der in letzterem angelegten Brunnen nur ganz unwesentlich von der Zusammensetzung der übrigen Brunnenwässer Dresdens abwich. Die von dem Vf. ausgeführten Analysen der Kirchhofwässer Leipzigs haben die von Fleck erhaltenen Resultate, sowie die daran geknüpften Schlussfolgerungen bestätigt. An sich zeigten die Kirchhofwässer von verschiedenen Stellen unter einander wenig Uebereinstimmung, und es erwies sich, dass die Nähe und das Alter der Grabstätten nur von untergeordnetem Werthe, dagegen die Beschaffenheit des Bodens von grösserem Einflusse auf die des Wassers ist. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 374.)

R. Fresenius, Chemische Untersuchung *der warmen Mineralquellen im Badehause der Königl. Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden.* Das Wasser fliesst klar und wird erst durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft opalisirend. Später setzt sich ein gelblicher Niederschlag ab. Temperatur bei 12,5° C. Lufttemperatur 40,14° C. Die Zusammensetzung ist folgende: In der ersten Rubrik sind die kohlensauren Salze als einfache Carbonate, in der zweiten als wasserfreie Dicarbonate berechnet.

	In 1000 Gewichtsthln.	In 1000 Gewichtsthln.
Chlornatrium	6,731518 p. M.	6,731518 p. M.
Chlorkalium	0,227765	0,227765
Chlorlithium	0,009752	0,009752
Chlorammonium	0,015870	0,015870
Chlorcalcium	0,433714	0,433714
Chlormagnesium	0,125291	0,125291
Jodmagnesium	0,000022	0,000022
Brommagnesium	0,001277	0,001277
Schwefels. Kalk	0,092769	0,092769
Schwefels. Strontian	0,000024	0,000024
Schwefels. Baryt	0,000213	0,000213
Kohlens. Kalk	0,425316	0,612454
Kohlens. Magnesia	0,055808	0,085042
Kohlens. Eisenoxydul	0,005516	0,007608
Kohlens. Manganoxydul	0,000958	0,001324
Phosphors. Kalk	0,000245	0,000245
Phosphors. Thonerde	0,000193	0,000193
Kieselsäure	0,063167	0,063167
Summe der festen Bestandtheile	8,189418	8,408248
Kohlens. mit den Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden	0,218830	—
Kohlens. völlig frei	0,334439	0,334439
Summe aller Bestandtheile	8,742687 p. M.	8,742687 p. M.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (40,14° C.) und Normalbarometerstand:

Die völlig freie Kohlens. in 1000 C.-C. Wasser 195.38 C.-C.
Die freie u. halbgebundene Kohlens. in 1000 C.-C. 323,37 C.-C.

Ausserdem wurden in dem Quellenwasser in unwägbarer Menge nachgewiesen: Borsaurer Kalk, arsens. Kalk, Chlorcäsium, Chlorrubidium. Vf. giebt im Anschlusse hieran eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate, welche bei den Untersuchungen der wichtigsten Wiesbadener Quellen erhalten wurden und welche sämmtlich in seinem Laboratorium ausgeführt worden sind. Es ergiebt sich daraus: 1. dass die neu gefasste Quelle in der Wilhelmsheilanstalt sich in Betreff ihres Gehaltes an festen Bestandtheilen und des gegenseitigen Verhältnisses derselben den stärksten Wiesbadener Quellen, d. h. dem Kochbrunnen, der Quelle im Badehause zum Spiegel, der Quelle der vier Jahreszeiten und der im goldenen Brunnen an die Seite stellt und mit diesen fast übereinstimmt; 2. dass die neu gefasste Quelle in der Wilhelmsheilanstalt die meisten anderen Thermen an freier und halb gebundener Kohlensäure übertrifft; 3. dieser Umstand und die niedrigere Temperatur der Quelle lassen das Wasser derselben als ein zur Trinkkur besonders geeignetes Wiesbadener Thermalwasser erscheinen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 368.)

A. E. Nordenskiöld, Ueber *kosmischen Staub*, der mit atmosphärischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche herabfällt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 356; C.-Bl. 1873. 614.)

7. Analytische Chemie.

C. Besana, *Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffen.* Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe werden mit Kupferoxyd in einer gewogenen und mit Stickgas gefüllten Röhre verbrannt und aus dem Sauerstoffverbrauche (Gewichtsverlust der Röhre minus der bekannten Substanzmenge) nach der indirecten Methode die Zusammensetzung berechnet. (Ber. Chem. Ges. **7**. 591.)

C. Rammelsberg, *Bestimmung von Jod neben Chlor.* Für die Gewichtsanalyse haben Silbersalze und Palladiumnitrat ihre Vorzüge, aber auch ihre Mängel. Die Fällung von Kupferjodür wird für nicht genau gehalten; doch hat Vf. bei Gegenwart von viel Chlornatrium durch Zusatz von Kupfersulphat und schwefliger Säure stets recht befriedigende Zahlen erlangt. Der Verlust an Jod stieg nicht auf 1 p. c. desselben. (Ber. Chem. Ges. **7**. 544.)

L. F. Wood, Ueber die *Bestimmung des Arsens* als pyroarsens. Magnesia. (Sill. Amer. Journ. [3] **6**. 368.)

C. Rammelsberg, *Bestimmung des Arsens* als arsens. Ammoniak-Magnesia. (Ber. Chem. Ges. **7**. 544.)

J. R. M. Irby hat die Temperatur bestimmt, bei welcher der *oxalsaure Kalk* durch Glühen vollständig in kohlens. Kalk übergeht, ohne dass dabei Verlust an Kohlensäure

eintritt. Dieses Resultat tritt ein bei einer Temperatur, die wenig höher ist als der Schmelzpunkt des reinen Zinks. Auf Grund dieser Beobachtung hat Vf. eine Vorrichtung construirt, mittels deren das Erhitzen des oxals. Kalkes auf die richtige Temperatur sehr leicht auszuführen ist (Chem N.; Ztschr. anal. Chem. **13**. 56.)

Lockyer und **Roberts**, Ueber *quantitative Analyse gewisser Metalllegirungen* durch das Spectroskop. Die Vff. vergleichen das Spectrum des elektrischen Funkens, welcher zwischen der zu untersuchenden Legirung und einer festen Elektrode überschlägt, mit dem Spectrum analoger anderer Legirungen von bestimmtem Gehalte. (Philos. Magaz. [4] **47**. 311)

C. Rammelsberg, *Zerlegung gewisser Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffsäure.* Schwefelblei und Erze oder Steine (Blei- und Kupfersteine), welche jenes enthalten, lassen sich bekanntlich in Salpetersäure nicht auflösen, ohne dass schwefels. Blei abgeschieden wird, welches bei Gegenwart von Antimon auch antimons. Blei enthält. Man pflegt sich in solchen Fällen des Chlors zur Zersetzung zu bedienen, einer etwas umständlichen und nicht immer leicht ausführbaren Methode. Die Metallbestimmung ist in solchen Fällen eine leichte, wenn die Verbindung durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, und selbst kupferreiche Steine lösen sich vollständig auf. Indem man die heisse Auflösung in verdünnte Schwefelsäure fliessen lässt, vermeidet man die Abscheidung von Chlorblei, im Fall die Menge des Bleies überhaupt bedeutend ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 544.).

Mac Ivor, Ueber indirecte *Bestimmung von Thonerde* bei Gegenwart von Eisenoxyd. Aus der Lösung, welche beide Oxyde enthält, werden dieselben durch Ammoniak gefällt, ausgewaschen, geglüht und gewogen; dann wird der Rückstand in verdünnter Schwefels. gelöst und mit Zink erhitzt, bis das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, worauf man letzteres volumetrisch bestimmt. (Chem. N. **29**. 199.)

Aug. Vogel, Zur *Trennung von Blei und Wismuth.* (N. Rep. Pharm. **22**. 471; Ztschr. anal. Chem. **13**. 60.)

Th. M. Drown, *Bestimmung von Schwefel in Roheisen und Stahl.* (Chem. N. **29**. 201.)

R. Fresenius, Zur *Bestimmung des Schwefels im Roheisen, Stahl oder Schmiedeeisen.* Die von dem Vf. zu diesem Zwecke in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl. S. 822 beschriebene Methode, welche darin besteht, dass man das Eisen in verdünnter Salzsäure löst, das Gas durch alkalische Bleioxydlösung leitet und zuletzt Luft durchsaugt, leidet an dem Fehler, dass die Luft auf den in der alkalischen Lauge suspendirten Niederschlag von Schwefelblei keineswegs ohne Einfluss ist, sondern denselben nach und nach zu schwefels. Bleioxyd oxydirt und dadurch seine Lösung in der alkalischen Flüssigkeit veranlasst. Vf. lässt deshalb die ganze Operation der Auflösung des Eisens in einem Strome reinen Wasserstoffes vornehmen und bedient sich dazu eines Apparates, welchen er näher beschreibt und durch eine Zeichnung erläutert.

Mit dem auf einem kleinen Filter abfiltrirten Schwefelblei verfährt man, wie Vf. dies früher angegeben hat, d. h. man schmilzt es vorsichtig mit etwas Salpeter und kohlens. Natron, weicht mit Wasser auf, leitet Kohlensäure ein, um gelöste Bleispuren zu fällen, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure stark an, verdampft im Wasserbade, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt und fällt die nur noch einen geringen Säureüberschuss enthaltende Lösung mit Chlorbarium, um schliesslich aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts das des Schwefels zu berechnen. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 37.)

J. Moffat-Johnston hat eine Abänderung der eben beschriebenen Methode zur *Bestimmung des Schwefels im Eisen etc.* vorgenommen, welche darin besteht, dass er die entweichenden Gase nicht durch eine alkalische Bleilösung, sondern durch eine Auflösung von Brom in Salzsäure leitet, um dadurch den mit dem Wasserstoffe entweichenden Schwefelwasserstoff sofort in Schwefelsäure und Wasser überzuführen. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 39.)

A. Pavesi und **E. Rotondi**, *Bestimmung des Gerbstoffes durch Kupferacetat.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 590.)

S. P. Sadtler, *Analytische Notizen über Baryt, Strontian, Kalk, Antimon, Blei.* (Sill. Amer. Journ. [3] **7**. 180.)

Studien u. Untersuchungen über die Sulphide; 1. Alkalische Sulphide,

von

BERTHELOT. *

Die *Hydrothionsäure* oder der *Schwefelwasserstoff* verhält sich ebenso wie die Cyanwasserstoffsäure gegenüber den Oxyden in eigenthümlicher Weise. Während die alkalischen Oxyde sowohl mit Chlorwasserstoffsäure als auch mit den gewöhnlichen Oxysäuren mehr Wärme entwickeln als die Metalloxyde, findet für den Schwefelwasserstoff das Umgekehrte statt. Dies ergiebt sich aus folgenden Versuchsresultaten (1):

I. *Sulphide.*

NaO (1 Aeq. = 2 Lit.)	+ HS (gelöst in 8 Lit)		+3,85
NH_3 (1 Aeq. = 2 Lit.)	+ HS	„	+3,1
BaO (1 Aeq. = 5 Lit.)	+ HS	„	+3,9
MnO gefällt	+ HS	„	+5,1 (2)
FeO „	+ HS	„	+7,3 (3)
ZnO „	+ HS	„	+9,6 (4)
PbO „	+ HS	„	+13,3 (5)
CuO „	+ HS	„	+15,8 (6)
HgO „	+ HS	„	+24,35 (7)
AgO „	+ HS	„	+27,9 (8)

* Durch ein Versehen ist der zweite Theil der Berthelot'schen Untersuchungen über die Sulphide (Sulphide der schweren Metalle, C.-Bl. 1874. 331) früher zum Abdrucke gebracht worden als dieser erste. D. Red.

(1) Vf. hat bereits im J. 1870 (C. r. 71. 303) Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht, dieselben aber auf Grund älterer Beobachtungen discutirt. Es erschien ihm nöthig, jene durch neue Versuche zu ergänzen.

(2) MnCl (1 Aeq = 4 L.) + NaS (1 Aeq. = 4 L.) entw. + 2,90 anfängl. u nach u. nach + 3,22
„ „ + NaO „ „ + 1,85 „ „ + 1,93

Da NaO (verdünnt) + HCl (verdünnt) entwickelt + 13,69, so folgt:

HCl (1 Aeq. = 8 Lit.) + MnO (gefällt) entwickelt + 13,7 − 1,9 = 11,8
HS „ + MnO „ „ + 3,85 + 3,22 − 1,93 = 5,14

C_4H_3MnO (1 Aeq. = 4 L.) + NaS (1 Aeq. = 4 L.) entw. + 3,16; nach einigen Minuten + 3,39
„ „ + NaO „ „ + 2,08 „ + 2,26

Da NaO (verdünnt) + $C_4H_4O_4$ (verdünnt) entwickelt + 13,3, so folgt

$C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 8 Lit.) + MnO (gefällt) entwickelt + 13,3 − 2,3 = 11,00
HS „ + MnO „ „ + 3,85 + 3,39 − 2,26 = 5,0.

(3) HS (gelöst) + FeO (gefällt) wurde aus der Reaction von NaS auf SO_4Fe abgeleitet.

(4) $C_4H_3ZnO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + HS (1 Aeq. = 10 Lit.) entw. + 1,57; darauf 1,81
„ „ + NaO (verdünnt) „ + 5,48

woraus $C_4H_4O_4$ (1 Aeq. = 4 Lit.) + ZnO (gefällt) + 13,3 − 5,5 = 7,8
HS (1 Aeq. = 2 Lit.) + ZnO „ + 7,8 + 1,8 = 9,6.

Die erste Zahl schwankt zwischen 7,8 und 8,9, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger verdünnt ist, was Vf. früher (Ann. Chim. Phys. [4] 30. 191) dargethan hat.

(5) $C_4H_3PbO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + HS (1 Aeq. = 10 Lit.) entwickelt + 6,67
NO_6Pb „ HS „ „ + 5,67

Vf. fand überdies: $C_6H_4O_4$ (verdünnt) + PbO (gefällt) + 6,6
NO_6H „ + PbO „ + 7,7
HCl (sehr verdünnt) + PbO „ + 7,7 ungefähr

Hieraus berechn. sich: HS (1 Aeq. = 12 L.) + PbO „ + 13,37 und 13,3.

II. *Chlorüre, Nitrate, Acetate und Sulphate.*

NaO (1 Aeq.=2 Lit) + HCl (1 Aeq.=2 Lit.)	13,7		+NO_6H (1 Aeq.=2 Lit.):	13,7
NH_3 „ „	12,45		„	12,5
BaO (1 Aeq.=5 Lit.) „	13,85		„	13,9
MnO (gefällt) + HCl (1 Aeq. = 4 Lit.):	11,8		„	—
FeO „ „	10,7		„	—
ZnO „ „	9,8		„ (1 Aeq.=4 Lit.):	9,8
PbO „ „ (sehr verd.):	7,7		„	7,7
PbO „ (PbCl krystallisirt):	9,7			
CuO „ + HCl (1 Aeq. = 4 Lit.):	7,5		„	7,5
HgO „ „	9,45		„	—
AgO „ „	—		„	5,2
NaO (1 Aeq.=2 L.) + $C_4H_4O_4$ (1 Aeq.=2 L.):	13,3		+SO_4H (1 Aeq.=2 Lit.):	15,85
NH_3 „ „	12,0		„	14,5
BaO (1 Aeq.=2 L.) „	13,5		„ (gefällt)	18,4
MnO (gefällt) „ (1 Aeq.=4 L.):	11,0		„ (1 Aeq.=4 Lit.):	13,5
FeO „ „ berechnet:	9,9		„ „	12,5
ZnO „ „ gefunden:	7,85		„ „	11,7
PbO „ „ „	6,6		„ (gefällt	10,7
CuO „ „ „	6,2		„ „	9,2

Zu bemerken ist, dass die Bestimmungen, in denen amorphe Niederschläge auftreten (Metalloxyde und -sulphide), nicht denselben Grad von Genauigkeit besitzen, wie die, wo nur gelöste Körper vorkommen, und zwar wegen der allmäligen Aenderung der Cohäsion. Indess sind diese Aenderungen nicht so bedeutend, um die Richtigkeit der Schlussfolgerungen zu beeinträchtigen.

Die beiden Tabellen zeigen deutlich das umgekehrte Verhalten der Oxyde gegenüber der Hydrothionsäure einerseits und den übrigen Säuren andrerseits. Mangan und Eisen stehen übrigens den Alkalien näher als die übrigen schweren Metalle..

Hieraus ergeben sich folgende wichtige Consequenzen.

Einwirkung der alkalischen Sulphide auf die Metallsalze. Man erkennt sogleich, dass bei dieser Reaction immer Wärmeentwickelung stattfindet. Eine Wechselzersetzung ist also nöthig.

Die vorhergehenden Rechnungen beziehen sich auf gelöste Körper, was nicht in aller Strenge richtig ist. Denn Vf. hat bei seinen Untersuchungen über die Trennung einer Base zwischen mehreren Säuren (Ann. Chim. Phys. [4] **30**. 533 u. 538; C.-Bl. 1872. 668 u. 745) gezeigt, dass die Reactionen innerhalb einer Lösung

---

(6)	$C_4H_3CuO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) + HS (1 Aeq. = 10 Lit.)		+ 9,48
	SO_4Cu „ + HS „		+ 6,58
	SO_4Cu „ + NaS (1 Aeq. = 8 Lit.)		+18,71
Vf. fand überdies:	$C_4H_4O_4$ (verdünnt) + CuO (gefällt)		+ 6,2
	SO_4H „ + CuO „		+ 9,2
	SO_4H „ + NaO (verdünnt)		+15,9
Hieraus berechnet sich:	HS (1 Aeq. = 12 Lit.) + CuO (gefällt):	+ 15,68;	+ 15,78; + 15,86.
(7)	HgCl (1 Ä.=4 L.) + HS (1 Ä.=10 L.):	+14,80	HgCy (1 Ä.=4 L.) + HS (1 Ä.=4 L.): + 8,93
	HCl (verdünnt) + HgO (gefällt)	+ 9,46	HCy (verdünnt) + HgO (gefällt): +15,48
	woraus HS (verdünnt) + HgO (gefällt)	+24,26	+24,41.
(8)	NO_6Ag (1 Aeq. = 2 Lit.) + HS (1 Aeq. = 2 Lit.)		+22,7
	NO_6H (verdünnt) + AgO (gefällt)		+ 5,2
woraus	HS (12 Lit.) + AgO „		+27,9
	NO_6Ag (1 Aeq. = 2 Lit.) + NaS (1 Aeq. = 4 Lit.)		+32,49
woraus	HS (verdünnt) + AgO (gefällt)		+27,8.

von denjenigen Wärmemengen abhängen, welche sich entwickeln, wenn die betreffenden Körper, getrennt vom Wasser (als Lösungsmittel), aber doch in dem bestimmten chemischen Zustande angenommen, in welchem sie einzeln im Lösungsmittel enthalten sind, auf einander einwirken; ausserdem müssen die entsprechenden Körper auch auf den gleichen physikalischen Zustand, insbesondere auf den festen, bezogen werden. Zu diesem Ende hat Vf. die Verbindungswärme der wichtigsten Acetate, Formiate, Nitrate etc. gemessen, sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande; insbesondere hat er von diesem Gesichtspunkte aus das Ammoniumsulphydrat NH_4S, HS studirt als das einzige alkalische Sulphür, welches in wasserfreiem und krystallisirtem Zustande isolirt werden kann (Ann. Chim. Phys. [4] 30. 491.)

Die Lösungswärmen dieser Körper* finden sich tabellarisch zusammengestellt in der Abhandlung des Vfs.: über die Verbindungswärme bezogen auf den festen Aggregatzustand (C.-Bl. 1873. 604).

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände, welche Vf. hier nochmals hervorheben zu müssen geglaubt hat, ist es leicht, die Entstehung der meisten metallischen Sulphide aus ihren festen Componenten zu berechnen. Vf. hat aber in allen Fällen, wo die Rechnung ausführbar war, gefunden, dass sie zu denselben Resultaten führte, also dieselben Transformationen voraussehen lässt, wie die Rechnung für den gelösten Zustand.

$2C_4H_3ZnO_4 + NH_3, H_2S_2 = C_4H_4O_4, NH_3 + C_4H_4O_4$ (fest)	$+2ZnS$	entw.:	$+17{,}9$
$2C_4H_3CuO_4 +$	$+2CuS$	„	$+25{,}9$
$2C_4H_3PbO_4 +$	$+2PbS$	„	$+19{,}2.$

Die Einwirkung von Wasser und die partielle Zersetzung des essigs. Ammoniaks, welche dadurch veranlasst wird, ändern nichts, weil die Essigsäure die obigen Sulphide nicht angreift.

Einwirkung der Säuren auf alkalische Sulphide. Vf. unterscheidet starke und schwache Säuren und hat bei den folgenden Betrachtungen zunächst nur *starke Säuren* behandelt. Die Bildung der gelösten alkalischen Sulphide giebt nach obigen Tabellen eine viel geringere Wärmeentwickelung als die der Chloride, Sulphate, Acetate etc., dem entsprechend werden auch jene Sulphide ganz oder fast ganz durch verdünnnte Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Essigsäure zersetzt; die thermischen Bestimmungen ergeben, dass die bei dieser Einwirkung entwickelte Wärmemenge nahezu gleich der Differenz zwischen den Neutralisationswärmen der beiden betreffenden Säuren durch die alkalische Base ist. Um die Vorgänge bei dieser Reaction genauer festzustellen, weist Vf. darauf hin, dass die Lösung eines aus gleichen Aequivalenten bestehenden alkalischen Sulphides in Wahrheit die Säure und die Base nicht vollständig mit einander verbunden enthält; die Zusammensetzung der Flüssigkeit entspricht vielmehr nahezu der eines Sulphhydrates, gemengt mit einer äquivalenten Menge freien Alkalis:

$$2NaS \text{ (gelöst)} = NaHS_2 \text{ (gelöst)} + NaHO_2 \text{ (gelöst)},$$

wie sich aus den thermischen Messungen ergiebt. Denn wenn man die Wärmetönung bei der Reaction

$$NaO \text{ (gelöst)} + H_2S_2 \text{ (gelöst)} = NaHS_2 \text{ (gelöst)}$$

beobachtet, so findet man, dass dieselbe durch einen grossen Ueberschuss von Natron nicht variirt. Das Sulphhydrat seinerseits kann aber nicht als das Endglied der Reaction angesehen werden, da es durch das Wasser in Alkali und freie Säure zer-

---

* Hierzu giebt Vf. noch als Ergänzung folgende Daten:

C_2HMnO_4 + Wasser (40 Thle.)	$+2{,}6$
$C_2HMnO_4, 2\,HO$	$-1{,}4$
$C_4H_4O_4, NH_3$ (rein)	$+0{,}25$

setzt wird, obgleich beträchtlich langsamer als das Sulphid. Hiernach wird die Einwirkung einer starken Säure auf ein gelöstes alkalisches Sulphid darin bestehen, dass sich jene zuerst mit dem freien Alkali verbindet und dann das Sulphhydrat zersetzt. Vf. wird auf diese beiden Phasen der Reaction, welche nicht ohne Bedeutung für das Studium der metallischen Sulphide sind, nochmals zurückkommen. Ohne Mitwirkung von Wasser treten bei der Reaction alkalischer Sulphide auf starke Säuren ähnliche und durch die Theorie vorauszusehende Erscheinungen ein. Denn das Sulphhydrat NH_3,H_2S_2 wird durch gasförmige Chlorwasserstoff-, Essig- und Ameisensäure vollständig zersetzt. Die Wärmetönungen bei der Bildung der entsprechenden festen Salze aus ihren Composanten sind folgende:

$NH_3 + H_2S_2$	$= NH_3,H_2S_2$	entwickelt	+23,0
$NH_3 + HCl$	$= NH_3,HCl$	„	+42,6
$NH_3 + C_2H_2O_4$	$= NH_3,C_2H_2O_4$	„	+29,3
$NH_3 + C_4H_4O_4$	$= NH_3,C_4H_4O_4$	„	+27,1,

wonach die Entstehung des ersten Salzes von einer geringeren Wärmeentwickelung begleitet ist als die der übrigen Salze.

Einwirkung schwacher Säuren auf alkalische Sulphide. Die vorhergehenden Deductionen gelten nur für solche Säuren, welche beständige Salze geben, besonders bei Gegenwart von Wasser. Wenn es sich dagegen um schwache Säuren handelt, die mit der Hydrothionsäure vergleichbar sind und Salze geben, welche vom Wasser theilweise zersetzt werden, wie z. B. die Kohlensäure u. die Cyanwasserstoffsäure etc., so tritt innerhalb der Lösung eine Theilung der Base zwischen der Hydrothionsäure und der anderen Säure ein. Da die Lösung eines alkalischen Sulphides gleichzeitig ein Sulphhydrat, freien Schwefelwasserstoff und freies Alkali enthält, so wird das letztere durch die neue Säure gebunden und zwar in einem Verhältnisse, welches der Stabilität des betreffenden Salzes entspricht; nachdem auf diese Weise das freie Alkali eliminirt ist, muss von Neuem eine entsprechende Menge des alkalischen Sulphhydrates zersetzt werden, weil dieses darnach strebt, sein ursprüngliches Gleichgewicht gegenüber dem Wasser aufrecht zu erhalten. Hierdurch entsteht eine neue Menge des zweiten Salzes, und diese Wirkungen wiederholen sich, bis in der Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen dem Sulphhydrat und dem neuen Salze einerseits, und dem Wasser, sowie den freigebliebenen Mengen beider Säuren und der Base andrerseits eingetreten ist. Die thermischen Messungen bestätigen dies. Wenn man aber eine der Säuren als Gas beseitigt, während man eine entsprechend grössere Menge der anderen einwirken lässt, so nimmt die Menge des Salzes dieser letzteren immer mehr und mehr zu und zuletzt befindet es sich allein in der Flüssigkeit. Diese Schlussfolgerungen der Theorie finden sich durch die Beobachtungen, welche über die reciproke Vertretung des Schwefelwasserstoffes durch überschüssige Kohlensäure in alkalischen Sulphiden und der Kohlensäure durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in alkalischen Carbonaten vorliegen, vollkommen bestätigt. (C. r. 78. 1175.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Santonin, von Cannizzaro u. F. Sestini. Lässt man den beim Eintragen von Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, in heiss gesättigtes Barytwasser entstehenden Santonin-Baryt 12 Stunden mit der Flüssigkeit am Rückflusskühler kochen, so löst er sich, und die Flüssigkeit enthält nun das Barytsalz der Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$. Letztere wird aus der mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit durch Aether ausgezogen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet sie farblose orthorhombische Krystalle, welche sich auch im Sonnenlichte nicht gelb färben. Sie löst sich wenig in kaltem, viel in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, aber wenig in Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 161—163° (das Santonin bei 170°) und zersetzt sich bei längerer

Schmelzung; giebt mit alkoholischem Kali nicht die violetrothe Reaction des Santonins, hat saure Reaction und zersetzt die Carbonate. Das Natriumsalz, $C_{15}H_{19}NaO_4$, u. Bariumsalz, $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$, sind sehr löslich, auch in Alkohol, und krystallisiren schwierig; das Silbersalz, $C_{15}H_{19}AgO_4$, ist ein weisser, etwas löslicher Niederschlag. Diese Salze charakterisiren die neue Säure als einbasisch. Wird Santoninsoda allmälig auf 200° erhitzt, so entsteht eine braune Masse, welche neben anderen Producten Natriumsantonat enthält. Unterwirft man Santonin in der Wärme mehrere Tage lang der Einwirkung von 3 p. c. Natriumamalgam, und zersetzt dann das erkaltete Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag (Hydrosantonin?), welcher nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist und Aether löslich ist und sich daraus als gelbes Harz ausscheidet. Dieses ist bei 107—109° völlig flüssig und fängt bereits bei 120° an sich zu zersetzen. Alkalische Basen geben keine krystallinische Derivate. Brom wirkt selbst in der Kälte sehr heftig auf die abgekühlte Lösung in Eisessig ein und giebt nur amorphe Zersetzungsproducte. Setzt man Brom zu einer Lösung von Santonin in Eisessig, so erfolgt sehr schwache Erwärmung, und nach 2—3 Stunden scheiden sich rothe Nadeln ab, welche ein Additionsproduct, $C_{15}H_{18}O_3Br_2$, zu sein scheinen. Wird Santonsäure, in Eisessig gelöst, mit Brom behandelt, so erfolgt Entfärbung, und Wasser od. Aether, scheiden dann ein noch nicht näher untersuchtes ungefärbtes Derivat ab. Bis jetzt konnte die Santonsäure nicht wieder in Santonin umgewandelt werden. (Gazz. chim. **3**. 241; Ber. Chem. Ges. **6**. 1201.)

H. Hvoslef hat, worauf Blomstrand hinweist, die *Santonsäure* schon im J. 1863 in ganz derselben Weise dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1471.)

Ueber die optischen Eigenschaften einiger Modificationen der Cinchona-Alkaloide, von D. Howard. Vf. beobachtete, dass die Ablenkungswerthe von Chinicin und Cinchonicin ziemlich nahe mit denen der bezüglichen Original-Alkaloide übereinstimmten. Das mittlere spec. Drehungsvermögen von Chinin und Chinidin in alkoholischer Lösung ist 47° nach rechts und das von Chinicin (berichtigt für sein Krystallwasser) 41°; in verdünnter Schwefelsäure drehen dieselben 20,5° und 19,4° bezüglich. Ebenso stehen die optischen Werthe von Chinicin und Cinchonicin den Werthen der aus diesen Körpern durch nascirenden Wasserstoff gebildeten Verbindungen nahe. Vf. bezweifelt die Angabe Schützenberger's, der zufolge diese Verbindungen ein Molekül Wasser mehr enthielten, als die bezüglichen ursprünglichen Alkaloide, da bei Behandlung von Cinchonin und Cinchonidin mit Zink und wässeriger Schwefelsäure erst nach Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses von Säure Wasserstoff sich zu entwickeln anfängt. Durch Einwirkung von Jod- und Bromäthyl auf die Cinchona-Alkaloide erhielt Vf. Aethylverbindungen, deren Drehungsvermögen dem in ihnen enthaltenen Originalsalze nahezu proportional ist. (Ber. Chem. Ges. **6** 1319.)

Ueber die Regenmenge und den Ammoniak-Salpetersäuregehalt derselben in Florenz und auf der Forststation Vallombrosa (einer Vorhöhe des toskanischen Apennins, 957 Mtr. ü. M.), von E. Bechi. Vf. fand folgende Resultate, welche sich auf 1 Hectar Oberfläche beziehen:

	Florenz			Vallombrosa
	1870	1871	1872	1872
Regenmenge C.-C.	9284	10789	12909	20278
Ammoniak Grm.	13286	10572	12917	10433
Salpetersäure „	15728	9153	13057	11726

100 Lit. Regenwasser, welche im Nov. 1870 in einem Garten des weniger dicht bewohnten Theiles von Florenz gesammelt worden, liessen beim Verdampfen 4,123 Grm. Rückstand, worin die Hälfte organische Substanzen und Ammoniaksalze, ein Viertel Gyps und Kochsalz. Man ersieht hieraus, dass man in Laboratorien, falls es sich nicht um analytische Zwecke handelt, recht wohl das filtrirte und aufgekochte Regenwasser zur Darstellung von Präparaten anwenden kann, namentlich, wenn man das Wasser auffängt, nachdem es einige Zeit geregnet hat. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1203.)

Ueber den Eukrit der Radmonsinsel in Upland, von P. W. Oeberg. Sowohl die verschiedenen Gemengtheile dieser im östlichen Theile der genannten Provinz stark entwickelten Gebirgsart (Anorthit, Hornblende, Hypersthen mit Serpentin und Magneteisen), wie auch 9 besondere Varietäten der Gebirgsart selbst sind analytisch bestimmt. Die Zusammensetzung stimmt zum Theil sehr annähernd mit der von Streng u. Fuchs analysirten anorthitführenden Gebirgsarten (Serpentin- und Schillerfels) von Neurode und Schriesheim. Bemerkenswerth ist die häufige Einmischung von Graphit, und zwar ganz besonders mit dem unkrystallinischen Magneteisen, bei dessen Analyse auch ein Gehalt an Kohlenstoff (0,36 p. c., wie es scheint, zum Theil an Wasserstoff gebunden) aufgefunden wurde. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1463.)

Ueber das Benzylphenol, von E. Paterno und M. Fileti. Wird Benzylphenol mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, so entsteht ein braunes Oel, welches durch Fractionirung etc. in Benzol, Phenol und Anthracen zerlegt werden kann:

$$2\,C_{13}H_{12}O - H_2O = C_{14}H_{10} + C_6H_6 + C_6H_6O.$$

Benzylphenol giebt mit Benzylchlorür ein Derivat,

$$CH_2 \begin{cases} C_6H_4.C_7H_5O_2 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

welches aus Alkohol oder Benzin in dünnen trikl inischen Blättchen krystallisirt u. bei 86° schmilzt. Ueberschüssiges Brom erzeugt, mit Benzylphenol in CS_2 gelöst, ein bei 175° schmelzendes Bromderivat (wahrscheinlich Dibrom-), welches sich in CS_2 und in Chloroform, nicht in Alkohol oder Aether, löst und nur als gelbes amorphes Pulver erhalten wurde. (Gazz. chim. 3. 251; Ber. Chem. Ges. 6. 1201.)

Darstellung von Terephtalsäure aus Orthonitrobenzoësäure, von E. Paterno u. Oglialoro. Die Orthonitrobenzoësäure wurde mit Cyankalium nach der Methode von Richter behandelt und gab Terephtalsäure. Die Vff. beabsichtigen, Para- und Meta-Nitrobenzoësäure in gleicher Richtung zu untersuchen. (Ber. Chem. Ges. 6. 1203.)

Ueber das Monochloracetal, von E. Paterno und G. Mazzara. Als beste Methode zur Darstellung von Monochloracetal lässt man den bei 130—150° siedenden Antheil des rohen Dichloräthers mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols 7—8 Stunden am Rückflusskühler kochen u. fractionirt dann das durch Wasser abgeschiedene Oel. Reines Chloracetal ist von angenehmem Geruche, süsslichem und brennendem Geschmacke, siedet bei 156,8° (corr.) und wiegt 1,0418 bei 0°, 0,9315 bei 100°, zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver vollständig unter Bildung von Chloräthyl und Alkohol. Aus Dichloräther durch verdünntes alkoholisches Kali ein Molekül Salzsäure abzuscheiden, gelang nicht. (Gazz. chim. 3. 254; Ber. Chem. Ges. 6. 1202.)

Analyse von Weinen aus der Gegend von Verona, von G. Dal Sie. Vf. hat die Weine auf Wasser-, Alkohol- und Aschengehalt untersucht und gefunden, dass dieselben meist zwischen 10 u. 13 Volumpr. Alkohol enthalten. (Gazz. chim. 3. 257; Ber. Chem. Ges. 6. 1202.)

Technische Notizen.

Die Frage bezüglich der Verdrängung des Krapps durch das künstliche Alizarin. Wie sehr man auch die gänzliche Verdrängung der Krappwurzel durch das künstliche Alizarin betont, so lassen sich doch auch Stimmen hören, welche das Fortbestehen und sogar eine weitere Entwickelung der Krappcultur als gewiss bezeichnen. Auf eine Anfrage der Ackerbau-Gesellschaft des Departements Vaucluse (Avignon etc.), betreffend die Aussichten der Krappbauer gegenüber der Einführung des künstlichen Alizarins, gab die Industrielle Gesellschaft in Mühlhausen eine Antwort, welcher wir Folgendes entnehmen. Man wird allerdings das künstliche Alizarin niemals unterdrücken können; indessen wird man neben demselben stets so viel Krapp gebrauchen, dass die Erzeugung dieses Farbmateriales sich nicht nur vermindern, sondern sogar vermehren muss. Da man künstliches Purpurin noch nicht kennt, so wird man die Extracte aus dem natürlichen Krapp zur Herstellung eines gelblichen Roth benutzen müssen, um so alle Krappnuancen erzeugen zu können. Man kann mit Bestimmtheit auf eine weitere Entwickelung der Krappcultur und -Industrie rechnen. Der Bericht hebt ausserdem noch das Alizarin von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. als das beste Product seiner Gattung hervor. (Reimann's Färber-Ztg. 1873. Nr. 46.)

Anwendung der Carbolsäure beim Verfrachten der Häute und Knochen. Die Carbolsäure scheint dazu berufen, auch in den Gewerben und im Handel eine immer wichtigere Rolle zu spielen. Nach der „Chronique de l'industrie" wird sie, ausser zur Erhaltung des Holzes, zur Desinfection der Canäle etc., neuerdings in Südamerika und Australien auch zum Verfrachten der Häute und Knochen verwendet, welche, abgesehen von ihrem gefährlichen Geruche, seither oft verfault und unbrauchbar ankamen. Früher mussten die Häute durch eine sehr umständliche und kostspielige Manipulation eingesalzen werden, jetzt taucht man sie 24 Stunden lang in eine Lösung von Carbolsäure (2 p. c.) und trocknet sie dann, was vollständig hinreicht, sie unversehrt nach Europa gelangen zu lassen. Ebenso die Knochen, welche früher 150 Franken die Tonne kosteten, jetzt kosten sie 250—300 Franken. (Bayr. Ind.- u. Gewerbl. 1873. 337.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 24. **Chemisches** 17. Juni 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Neues über Fermentpilze, von H. Hoffmann. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Stefan, Versuche über die *scheinbare Adhäsion.* Mit dem Namen der scheinbaren Adhäsion bezeichnet der Vf. die Erscheinung, dass zwei aufeinander gelegte ebene Platten nur unter Aufwand einer Kraft von einander wieder getrennt werden können. Diese Erscheinung ist bisher als eine durch die Adhäsion, d. h. durch die Molecularkräfte zwischen den Theilchen der zwei Platten bedingte aufgefasst u. sind auch Versuche gemacht worden, die Grösse der Adhäsion statisch zu bestimmen. Es handelt sich jedoch bei dieser Erscheinung nicht um ein statisches, sondern um ein dynamisches Problem. Die Versuche, welche der Vf. ausgeführt, ergaben, dass die Trennung der beiden Platten durch jede beliebige Kraft bewerkstelligt werden kann, nur ist die Zeit, in welcher die Distanz der Platten durch die Wirkung einer solchen Kraft um eine messbare Grösse verändert wird, um so grösser, je kleiner diese Kraft ist. Zugleich mit dem Beginne der Wirkung einer trennenden Kraft beginnt auch die Entfernung der Platten zu wachsen. Die Bewegung ist jedoch eine sehr langsame und wird mit wachsender Distanz immer rascher. Die scheinbare Adhäsion ist viel grösser, wenn die Platten statt in Luft unter Wasser oder einer anderen Flüssigkeit sich befinden. Die Distanz zweier in Wasser getauchter Platten von 155 Mmtr. Durchmesser, welche ursprünglich 0,1 Mmtr. beträgt, wächst in Folge des continuirlichen Zuges eines Grammes um 0,01 Mmtr. erst in anderthalb, um 0,1 Mmtr. erst in sieben Minuten. Daraus erklärt sich, wie man die Beobachtung auf eine kurze Zeit beschränkend zur Annahme eines statischen Gleichgewichtes verleitet werden kann. Der Vf. maass bei seinen Versuchen die Zeiten, welche verfliessen, während eine gegebene anfängliche, durch zwischen die Platten gelegte Dräthe gemessene Distanz um eine bestimmte Grösse wuchs. Zwischen diesen Zeiten und den übrigen bei den Versuchen variirten Grössen ergaben sich folgende Beziehungen. Diese Zeiten sind der trennenden Kraft verkehrt proportional, sie sind, jedoch nicht genau, verkehrt proportional dem Quadrate der ursprünglichen Distanz; für verschieden grosse Platten verhalten sie sich, wie die vierten Potenzen der Radien der Platten; für verschiedene Flüssigkeiten wie die Zeiten, in welchen unter gleichem Drucke gleiche Volumina dieser Flüssigkeiten durch eine Capillarröhre strömen. Daraus geht klar hervor, dass es sich bei dieser Erscheinung um ein Problem der Hydrodynamik handelt, und ist es nunmehr leicht, wenigstens im Allgemeinen dieselbe zu beschreiben. Beginnt die trennende Kraft zu wirken, so erhält die Distanz der Platten einen unendlich kleinen Zuwachs. Damit vergrössert sich der von den Platten begrenzte Raum, die darin befindliche Flüssigkeit erfährt eine Dilatation, in Folge welcher ihr hydrostatischer Druck geringer wird. Der Ueberdruck der äusseren Flüssigkeit wirkt der trennenden Kraft entgegen. Es tritt jedoch kein Gleichgewicht ein, weil die Abnahme des hydrostatischen Druckes zwischen den Platten ein Einströmen der äusseren Flüssigkeit und damit wieder eine Verminderung der Druckdifferenz zur Folge hat. Die Plattendistanz kann durch die trennende Kraft neuerdings vergrössert werden und wiederholt sich derselbe Vorgang in continuirlicher Weise.

Der Vf. giebt auch eine theoretische approximative Lösung des Problems. Den Ausgangspunkt derselben bildet folgende Betrachtung. Die lebendige Kraft, welche die Platten durch die trennende Kraft erhalten, ist wegen der grossen Langsamkeit der Bewegung verschwindend klein gegen die Arbeit der trennenden Kraft. Die Arbeit muss also ihr Aequivalent in einer anderen Arbeit haben, sie hat es in jener, welche zur Unterhaltung der Strömung der Flüssigkeit aus dem äusseren in den von den Platten eingeschlossenen Raum nothwendig ist. Die aus dieser Annahme abgeleitete Gleichung giebt alle die verschiedenen Gesetze, zu welchen die Versuche geführt haben, wieder. Sie gestattet auch noch aus den Versuchen die Coëfficienten der inneren Reibung für die Versuchsflüssigkeiten abzuleiten. Wird das Centimeter als Längen-, die Masse eines Grammes als Massen-, die Secunde als Zeiteinheit gewählt, so folgt für Wasser von 19° C. dieser Coëfficient =0,0108, für Luft = 0,00183, welche Werthe fast genau mit den aus den Versuchen von Poiseuille, Maxwell und O. E. Meyer abgeleiteten zusammenfallen. (Wien. Anz. 1874. 99.)

P. A. Siljeström, Vorläufige Versuche zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen den *Dichtigkeits- und Elasticitätsveränderungen der Gase* bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. (Pogg. Ann. **151**. 451.)

L. Boltzmann, Experimentelle Bestimmung der *Dielektricitätsconstante* von Isolatoren. (Pogg. Ann. **151**. 482.)

F. C. G. Müller, Untersuchung über die *galvanische Polarisation* und die Vertheilung des Stromes in Elektrolyten. (Pogg. Ann. **151**. 398.)

O. Grotrian, Ueber das *galvanische Leitungsvermögen der Schwefelsäure u. Salzsäure* in seiner Abhängigkeit von der Temperatur. (Pogg. Ann. **151**. 378.)

H. Herwig, Ueber die *Leitungsfähigkeit des Quecksilberdampfes* für galvanische Ströme. (Pogg. Ann. **151**. 350.)

W. Stein, Ueber die *Entleuchtung der Flammen* durch Stickstoff und andere Gase. (Pol. C.-Bl. **28**. 302; J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 180.)

H. Draper, Ueber die *Photographie des Diffractionsspectrums* und die Bestimmung der *Wellenlänge der ultravioletten Strahlen*. (Pogg. Ann. **151**. 337.)

F. Kessler, Ueber das einfache *euthyoptische Spectroskop*. (Pogg. Ann. **151**. 507.)

Habermann, Ein *verbessertes Luftbad* zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 9.)

3. Anorganische Chemie.

H. Bunte, Zur *Constitution der unterschwefligen Säure*. Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass das unterschwefligsaure Natron nach der Formel $SO\begin{matrix}SNa\\ONa\end{matrix}$ zusammengesetzt ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 646.)

A. W. Tilden, Ueber die Einwirkung von *Chlornitrosyl* auf verschiedene Körper. Zur Darstellung des Gases wurde Königswasser gelinde erhitzt; dann leitete man die entweichenden Gase über Chlorcalcium in conc. Schwefelsäure bis zur Sättigung und kühlte die Lösung stark ab. Hierdurch wurden Krystalle von der Zusammensetzung $NOHSO_4$ erhalten, bei 85—87° schmelzend und den Charakter der Bleikammerkrystalle habend. Vermischt man diese Krystalle oder deren Schwefelsäurelösung mit trocknem Chlornatrium unter gelindem Erwärmen, so wird in erster Ordnung NOCl freigesetzt, und erhitzt man, nachdem die Entwickelung des orangegelben Gases aufgehört, zu höherem Grade, so entweicht Salzsäure in Strömen. Das von Gay-Lussac beschriebene *Dichlornitrosyl*, $NOCl_3$, konnte nicht wahrgenommen werden; Vf. meint, Gay-Lussac's Körper sei blos eine Lösung von Chlor in NOCl gewesen. Untersuchung der durch Erwärmen von Königswasser entwickelten und durch Kälte flüssig gemachten Gase liefert ein gleich negatives Resultat, was die Existenz von $NOCl_3$ anbelangt. Der Versuch, Nitrosylverbindungen mittels NOCl zu bereiten, scheint bisher ohne Erfolg geblieben zu sein. (Chem. N. **29**. 183; Ber. Chem. Ges. **7**. 597.)

Rud. Günsberg, Zur Kenntniss des *Ammoniaksodaprocesses*. Hierüber hat A. Bauer vor Kurzem (C.-Bl. 1874. 274) die Thatsache als etwas Neues hervorgehoben, dass in einem Gemenge von Natriumdicarbonat und Salmiak in wässeriger Lösung eine Umsetzung im entgegengesetzten Sinne, wie beim Ammoniaksodaprocesse, vor sich gehen kann, nämlich in Kochsalz und Ammoniumdicarbonat. Vf. hat bei seinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess, mit welchen er noch gegenwärtig beschäftigt ist, schon längst und mehrere Male diese Thatsache zu beobachten Gelegenheit gehabt, ohne jedoch dieselbe zur Veröffentlichung zu bringen, weil er diesen Vorgang als selbstverständlich voraussetzte, ja denselben seinen Versuchen von vornherein zu Grunde legte. Bei der grossen Flüchtigkeit des Ammoniumcarbonates schon bei gewöhnlicher Temperatur und den Löslichkeitsverhältnissen des Kochsalzes, wie des Natrium- u. Ammoniumdicarbonates bei verschiedenen Temperaturen, ist es nach den bekannten Gesetzen der Verwandtschaftserscheinungen selbstverständlich, dass aus einem Gemenge von Natriumdicarbonat und Salmiak in wässeriger

Lösung in offenen Gefässen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur sich immer das flüchtige Ammoniumcarbonat bildet, welches sich verflüchtigt, während das nichtflüchtige und lösliche Kochsalz in Lösung bleibt, und in geschlossenen Gefässen bei niedriger Temperatur sich wiederum das unter diesen Umständen schwerer lösliche Ammoniumdicarbonat ausscheidet, während das lösliche Kochsalz zurückbleibt. Derjenige Antheil des Natriumdicarbonates, welcher in der Salmiaklösung gelöst bleibt, muss daher für die Sodagewinnung als verloren betrachtet werden, da derselbe höchstens nur als Kochsalz wieder zu gewinnen wäre, was jedoch schwerlich lohnend sein dürfte.

Bei seinen Versuchen über den Ammoniaksodaprocess ist Vf. von der Ansicht ausgegangen, dass der vortheilhafteste Betrieb der Sodaerzeugung nach diesem Processe nur dann zu erreichen wäre, wenn das Mengenverhältniss zwischen Kochsalz, Ammoniak und Wasser so regulirt ist, dass nach Beendigung der Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung erhalten wird. Die Aufgabe, welche er sich gestellt hat, besteht nun darin, zu bestimmen, bei welcher Temperatur und unter welchem Drucke dieser Zweck sich am vortheilhaftesten erzielen lässt, so dass bei einer möglichst vollständigen Umsetzung in Natriumdicarbonat und Salmiak dieser letztere in gesättigter wässeriger Lösung möglichst wenig Natriumverbindungen enthalten soll. Wird z. B. bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, so wären 58,5 Thle. Kochsalz in 180 Thln. Ammoniakflüssigkeit mit dem Gehalte von 10,396 p. c. Ammoniak zu lösen, um nach dem Einleiten von Kohlensäure bei vollständiger Umsetzung eine gesättigte Salmiaklösung zu gewinnen. Um nun zu erfahren, wie viel Natriumdicarbonat in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Salmiaklösung in Lösung bleibt, wurde eine bei 17° C. gesättigte Salmiaklösung in geschlossenem Gefässe mit Natriumdicarbonat so lange in Berührung gelassen, bis sich Nichts mehr löste, und in der klaren Lösung dann der Kohlensäuregehalt bestimmt. — 9,7030 Grm. dieser klaren Lösung enthielten nun 0,2760 Grm. Kohlensäure, dieses entspricht 0,5269 Grm. $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}CO_3$. — 100 Thle. dieser Salmiaklösung mit dem Gehalte von 25,89 Thln. Salmiak enthielten demnach bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke 5,742 Thle. Natriumdicarbonat in Lösung. Der Schwerpunkt des ganzen Ammoniaksodaprocesses liegt daher in Löslichkeitsverhältnissen, mit deren Ermittelung Vf. eben beschäftigt ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 644.)

R. Schenk, Ueber *Viertel-Phosphornickel.* (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 204.)

R. Böttger, *Ueber eine leichte Gewinnungsweise des Thalliumtrioxydes und einige seiner Eigenschaften.* Man erhält dieses Oxyd in Gestalt eines an Farbe dem Bleisuperoxyde frappant ähnlich aussehenden dunkelbraunen Pulvers am leichtesten, wenn man frisch gefälltes Chlorthallium mit unterchlorigsaurer Natronlösung in der Wärme digerirt. Mengt man dieses Trioxyd im trocknen Zustande mit ungefähr dem 8. Theile seines Gewichtes sog. Goldschwefel (Antimonsupersulphid), so erhält man ein Gemisch, welches bei verhältnissmässig schwacher Friction sich ruhig, d. h. ohne Knall, entzündet; das Gleiche geschieht, wenn es vom kleinsten elektrischen Funken getroffen wird und übertrifft in dieser Hinsicht noch das so leicht durch den elektrischen Funken entzündbare Gemisch von gleichen Gewichtstheilen chlorsaurem Kali und schwarzem Schwefelantimon. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/73. 17.)

R. Schneider, Ueber *neue Schwefelsalze:* Schwefelkalium-Schwefelnickel, Schwefelkalium-Schwefelkobalt (?) und Anderthalbfach-Schwefelkobalt, Schwefelnatrium-Schwefelmangan und Schwefelmangan. (Pogg. Ann. **151**. 437.)

R. Böttger, Ueber das verschiedene Verhalten des *ameisensauren Natrons zu Platin- und Palladiumsalzen.* Setzt man eine hinreichende Quantität ameisensauren Natrons zu einer Chlorplatinlösung, so erfolgt selbst bei einer Temperatur von 100° C. keine Reduction; bei einer gleichen Behandlung einer Chlorpalladiumlösung dagegen, und zwar schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur sehr langsam, bei 50° C. momentan die Ausscheidung metallischen Palladiums, in Form von Palladiumschwarz. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1872/73. 11.)

Is. Pierre, Einwirkung von *destillirtem Wasser auf Blei.* Vf. theilt Beobachtungen mit, welche sich auf die Einwirkung von Wasserdämpfen auf Bleiröhren beziehen. In dem condensirten Wasser konnte er immer grössere oder geringere Mengen von kohlens. Blei nachweisen. (C. r. **78**. 1265.)

R. Böttger, Ueber die Gewinnung schöner, wohl ausgebildeter *Krystallgruppen von Wismuth.* Ein Erforderniss hierzu ist, dass das im Handel vorkommende meist unreine Wismuth zuvor mit ca. dem 20. Theil seines Gewichtes Kalisalpeter in einem kleinen Porcellantiegel über einem einfachen Gasbrenner eine halbe Stunde lang, unter jeweiligem Umrühren der Masse mit einem irdenen Pfeifenstiele, in Fluss erhalten werde. Giesst man dann, nach sorgfältiger Entfernung der sich hierbei bildenden Schlacke das geschmolzene Metall in eine kleine vollkommen trockne Holzbüchse, lässt es darin so lange, bis der grösste, die Innenseite der Holzbüchse berührende Theil erstarrt und nur noch das Centrum

flüssig erscheint, und giesst schliesslich diesen flüssigen Theil des Metalles durch behendes Umdrehen der Holzbüchse in eine untergestellte Eisenschale aus, so gewahrt man bei Durchsägung der in der Holzbüchse erkalteten Metallmasse silberglänzende Gruppen von zum Theil vollkommen ausgebildeten oktaëdrischen Krystallen. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/73. 19.)

4. Organische Chemie.

C. Friedel, Ueber das *Jodbromäthylen*. Vf. hat die Versuche von Lagermark (C.-Bl. 1874. 165) wiederholt und ist zu anderen Resultaten gelangt. L. hatte angegeben, dass das durch Einwirkung von Aethylen auf ein Gemenge von Brom und Jod dargestellte Bromjodäthylen, C_2H_4BrJ, von den zwei schon bekannten Körpern derselben Zusammensetzung, welche Reboul aus gebromtem Aethylen und Jodwasserstoffe erhalten hatte, verschieden sei. Die Existenz von 3 isomeren Verbindungen, C_2H_4BrJ, ist nach den heutigen Theorien nicht möglich, und da eine einzige gut festgestellte Thatsache genügt, um die schönste Theorie in Frage zu stellen und sogar zu stürzen, so war es wohl der Mühe werth, die Angaben Lagermark's dem Prüfsteine neuer Versuche zu unterwerfen. Vf. hat zu diesem Zwecke Aethylen unter den verschiedensten Bedingungen auf ein Gemenge von Brom und Jod od. auf reines Bromjod einwirken lassen u. immer dabei Bromäthylen und einen Körper, der bei 163° siedet und farblose, bei 28° schmelzende Krystalle bildet, erhalten. Diese Substanz ist jedenfalls mit dem Körper L's. identisch, der nach diesem Chemiker bei 25,5 schmilzt, aber bei 150° sieden soll. Da nun das Bromjodäthylen Reboul's bei 162° siedet, so stimmen beide Verbindungen in ihrem Siedepunkte überein. Vf. hat seinen Körper als Flüssigkeit beschrieben; wenn man aber bedenkt, dass sich bei Einwirkung von HJ auf C_2H_3Br nur eine kleine Menge Bromjodäthylen bildet, während die Hauptmasse des Productes aus dem isomeren Bromjodäthyliden besteht, wenn man ferner die Thatsache hinzuzieht, dass die Scheidung dieser beiden Körper durch fractionirte Destillation nicht vollständig ist, und dass geringe Mengen einer flüssigen Verbindung die Krystallisation eines festen Körpers bedeutend erschweren, so wird man auf die Verschiedenheit in der Aggregatform kein Gewicht legen und den Körper Reboul's als nicht ganz reines Bromjodäthylen, identisch mit der von L. bereiteten Substanz betrachten. — Derselbe Chemiker hatte beobachtet, dass sich beim Behandeln von seinem Bromjodäthylen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung das Jodacetin des Glykols, $C_2H_4J.OC_2H_3O$, bildet; Vf. hat auch diese Reaction wiederholt, kann sie aber nicht bestätigen; es bildet sich Jodoform in grosser Menge; aber bis jetzt ist es nicht gelungen, Jodacetin aus dem Reactionsproducte zu isoliren. Dieser Nichterfolg entspringt vielleicht daraus, dass die Reaction nicht ganz unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde. (Ber. Chem. Ges. 7. 655.)

W. Heintz, Ueber die *Ammoniakderivate des Acetons*. Die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton ist schon von Städeler studirt worden. Er glaubte aus seinen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich dabei zunächst eine dem Aldehydammoniak entsprechende Verbindung bilde, welche durch allmälige Zersetzung in durchaus analoger Weise in eine Basis übergehe, wie das Bittermandelöl durch Ammoniak in Hydrobenzamid. Des Vf's. Untersuchung dieses Gegenstandes führt zu der Gewissheit, dass die Angabe Städelers unrichtig ist. Wird trocknes Ammoniakgas in Aceton geleitet, bis letzteres damit gesättigt ist und darauf die in Röhren eingeschmolzene Flüssigkeit auf 100° C. erhitzt, so soll nach St. eine basische Substanz in kleiner Menge entstehen, welche von ihm Acetonin genannt worden ist und die ihren Ursprung nehmen soll aus 3 Molekülen Aceton und 2 Molekülen Ammoniak unter Abscheidung von 3 Molekülen Wasser. Die Zusammensetzung des Acetonins ist also nach St. durch die Formel $C_9H_{18}N_2$ auszudrücken. Vf. hat gefunden, dass hierbei nicht nur eine, sondern mindestens drei Basen erzeugt werden, von denen keine die angegebene Zusammensetzung besitzt. Alle drei enthalten im Molekül nur 1 Atom Stickstoff. Zwei von ihnen sind sauerstoffhaltig, die dritte sauerstofffrei, diese nennt er *Acetonin*, die beiden anderen aber *Diacetonamin* und *Triacetonamin*. Dies letztere scheint St. in Händen gehabt zu haben. Die Scheidung dieser Basen gelingt, wenn man den Rückstand von der Destillation des mit Salzsäure neutralisirten Einwirkungsproductes des Ammoniaks auf Aceton mit absolutem Alkohol extrahirt, die Lösung partiell mit Platinchlorid fällt und den Niederschlag, welcher neben viel Ammoniumplatinchlorid etwas des Platinsalzes des Acetonins enthält, von der Flüssigkeit durch Filtration trennt. Fügt man nun zu dem Filtrate Platinchlorid im Ueberschusse und darauf sehr viel Aether hinzu, so entsteht ein neuer sehr bedeutender Niederschlag, welcher aus den Platinverbindungen der beiden sauerstoffhaltigen Basen und aus einer kleinen Menge Acetoninplatinchlorid besteht.

Löst man den mit Aether-Alkohol gewaschenen Niederschlag in möglichst wenig lauwarmen Wassers, so bleibt neben einer kleinen Menge Platinsalmiak noch etwas des letztgenannten Platinsalzes ungelöst und die abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten prachtvolle goldgelbe oft zolllange Nadeln des analogen Salzes des Triacetonamins ab. Durch

Verdunsten im Vacuum kann mehr dieser Verbindung erhalten werden. Bald aber entstehen neben diesen feinen aber langen Nadeln kürzere aber dickere prismatische Krystalle eines anderen Platinsalzes, welche man von den leicht zerbröckelnden Nadeln durch Auslesen oder Abschlämmen zu trennen vermag. Hierbei bilden sich oft noch viel dunkler gefärbte, schief rhombische Prismen eines Platinchlorürdoppelsalzes, welche durch Auslesen geschieden werden müssen. Sie scheinen die Triacetonaminverbindung zu sein. Wird mit Ammoniakgas gemischter Acetondampf durch eine auf 100° C. erhitzte Glasröhre geleitet, so bildet sich fast nur Diacetonamin u. dieses in reichlicher Menge. Vf. ist damit beschäftigt, es mit Hülfe dieser Methode in grösserer Quantität darzustellen. Bisher hat er nur die erwähnten Platinverbindungen genau untersucht. Die Analysen haben ergeben, dass die Zusammensetzung des Acetoninplatinchlorides durch die Formel $C_{18}H_{32}N_2PtCl_6$, die des Triacetonaminsalzes durch $C_{18}H_{36}N_2O_2PtCl_6 + 3H_2O$ und die der Diacetonaminverbindung durch $C_{12}H_{28}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$ auszudrücken ist.

Für die freien Basen ergeben sich hieraus die Formeln:

Acetonin = $C_9H_{15}N$; Triacetonamin = $C_9H_{17}NO$; Diacetonamin = $C_6H_{13}NO$.

Sie sind sämmtlich aus einem Ammoniakmoleküle und aus 3 oder 2 Molekülen Aceton unter Abscheidung von 3, 2 oder einem Molekül Wasser entstanden.

Das Acetoninplatinchlorid krystallisirt in dunklen, oft fast schwarz erscheinenden, schief rhombischen Prismen und ist in kaltem Wasser, das sich dadurch tief roth färbt, schwer, fast so schwer, wie Platinsalmiak, in heissem Wasser dagegen bedeutend leichter löslich als dieser. Darauf und auf dem Umstande, dass diese Verbindung bei langsamem Verdunsten der Lösung in grösseren Krystallen anzuschliessen pflegt, gründet sich die Methode der Trennung derselben vom Platinsalmiak.

Das Triacetonaminplatinchlorid enthält drei Moleküle Krystallwasser, und ist in Wasser viel leichter löslich, als das Acetoninsalz. Namentlich löst es sich sehr leicht in heissem Wasser. Die Lösung erscheint gelb bis rothgelb, wie die Krystalle selbst. In Alkohol, auch in kochendem, löst es sich nur wenig, reichlich dagegen, wenn etwas Salzsäure hinzugefügt wird. Aus einer solchen in der Wärme bereiteten, concentrirten Lösung scheidet sich das Salz wasserfrei aus. — Das Diacetonaminplatinchlorid ist in Wasser noch leichter löslich, als die eben beschriebene Verbindung, und die Lösung erscheint noch heller gelb. Die Krystalle, welche zwei Moleküle Wasser enthalten, sind grosse, orangegelbe, schief rhombische, die Sonnenstrahlen in prächtigem Goldglanz reflectirende Prismen.

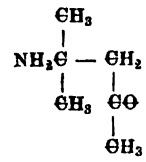
Das Acetonin entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Aceton bei 100° C., wie schon erwähnt, in nur geringer Menge Versuche, es aus dem Triacetonamin darzustellen, ist Vf. im Begriff auszuführen. Erst wenn er eine Methode gefunden haben wird, nach welcher dasselbe in reichlicherer Menge gebildet wird, wird er in der Lage sein, die Basis und selbst andere Verbindungen derselben zu untersuchen, sowie ihre Natur auszumitteln. Auch von den beiden andern Platinsalzen ausgehend hat er bis jetzt nur die salzsauren Salze und die freien Basen dargestellt. Erstere sind äusserst leicht löslich in Wasser, aber doch nicht zerfliesslich. Sie lösen sich auch sehr leicht in absolutem Alkohol. Doch krystallisiren sie beide aus in der Wärme dargestellten concentrirten alkoholischen Lösungen beim Erkalten zum Theil heraus und durch Aetherzusatz wird die Quantität des ausgeschiedenen Salzes noch bedeutend vergrössert. Das salzsaure Diacetonamin ist farblos, und bildet längere prismatische Krystalle, während die Prismen des ebenfalls farblosen salzsauren Triacetonamins in der Richtung der Hauptachse weniger ausgebildet sind.

Das Diacetonamin selbst ist eine farblose Flüssigkeit von alkalischem Geruche u. stark alkalischer Reaction, welche, wenn auch nicht ganz ohne Zersetzung, destillirbar ist, und deren Kochpunkt höher liegt, als der des Wassers. Es ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht in allen Verhältnissen, bildet also mit wenig Wasser geschüttelt zwei Schichten, welche beide Wasser u. Diacetonamin enthalten. Mit Alkohol und Aether ist es mischbar.

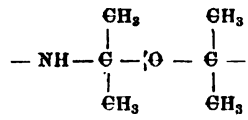
Das Triacetonamin ist eine farblose, feste, in grossen quadratischen Tafeln, oft auch in sehr langen Nadeln krystallisirende Substanz, welche in Aether, Alkohol und Wasser löslich ist, nur schwachen alkalischen, an Campher erinnernden Geruch besitzt und in wässeriger Lösung stark alkalisch reagirt.

Die weitere Untersuchung dieser interessanten Acetonderivate behält sich der Vf. vor. Es wird namentlich darauf ankommen, die chemische Structur derselben festzustellen. Vorläufig bemerkt er, dass die des Diacetonamins mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die Formel I. (s. u.) bildlich darstellbar ist. Es existiren überhaupt nur zwei Möglichkeiten, unter denen 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Ammoniak unter Abscheidung eines Moleküles Wasser ein complicirteres Molekül bilden können. Ein Mal kann ein Acetonmolekül ein Sauerstoffatom, das Ammoniak aber und das andere Mol. Aceton je ein Wasserstoffatom zur Wasserbildung hergeben. In diesem Falle würde ein Körper von der durch obige Formel ausgedrückten Structur entstehen müssen. Es könnten aber auch beide zur Wasserbildung dienende Atome Wasserstoff aus dem Ammoniak stammen. Dann würde ein Körper entstehen können, dessen Structur durch die Formel II. sich ausdrücken liesse.

I.



II.



Abgesehen davon, dass hier nicht ersichtlich ist, weshalb das zweite Mol. Aceton mit in die Reaction eintritt, warum also nicht anstatt des Diacetonamins Propylenamin entsteht, erscheint diese Annahme, welche die Mitwirkung des Acetonwasserstoffes bei der Wasserbildung ausschliesst, auch deswegen keineswegs gerechtfertigt, weil, wie längst bekannt, das Aceton durch Einwirkung von fixen Basen leicht zur Wasserabgabe veranlasst werden kann. Bekanntlich ist das Mesityloxyd das nächste Product dieser Reaction. Ausserdem muss aber zur Bildung des Triacetonamins und des Acetonins neben dem Ammoniakwasserstoffe sicher auch der des Acetons bei der Wasserbildung betheiligt sein, weil die Menge des ersteren nicht hinreicht zur Erzeugung der Quantität Wasser, welche factisch entsteht. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass der Vorgang bei der Bildung des Diacetonamins ein analoger ist. Vf. glaubt daher, dass die Structur dieser Basis durch die erstere Formel bildlich dargestellt ist, dass sie also als *Isopropylamin* betrachtet werden kann, dessen am mittleren Kohlenstoffatome haftendes Wasserstoffatom durch den Acetonrest $CH_2.CO.CH_3$ ersetzt ist.

Durch diese Untersuchung ist ein neuer Weg gefunden, welcher zur Erzeugung sauerstoffhaltiger Basen führt. (Berl. Monatsber. 1874. 235.)

R. Böttger, Das *Zinnoxydulnatron*, ein neues, sehr wirksames *Lösungs-*, resp. *Reductionsmittel für Trinitrocellulose* (Schiesswolle). Schon früher, bei Gewinnung neuer Anthracenderivate, hat sich der Vf. gemeinsam mit Petersen mit Vortheil des Zinnoxydulnatrons als Reductionsmittel bedient, und nunmehr gefunden, dass sich dieses Agens nicht minder wirksam als Reductionsmittel auch für die Trinitrocellulose erweist. Ueberschüttet man nämlich gut bereitete Schiesswolle mit einer concentrirten Lösung von Zinnoxydulnatron und erhält diese ungefähr 10 Minuten lang im heftigsten Sieden, so erhält man schliesslich eine vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt werden kann, ohne dass sie sich trübt oder etwas ausscheidet. Setzt man nach erfolgter Filtration derselben einen Ueberschuss von Salzsäure zu, so scheidet sich eine schleimige Masse aus, die, gehörig ausgesüsst, sich als regenerirte Cellulose, und zwar ganz in derselben gelatinösen Form, wie man sie beim Ausfällen einer Lösung von Baumwolle aus Kupferoxyd-Ammoniak durch Salzsäure erhält, zu erkennen giebt. Da Cellulose (gereinigte Baumwolle) an sich nach noch so langem Sieden mit einer Zinnoxydulnatronlösung sich nicht im Mindesten verändert oder angegriffen wird, so kann dieses Verhalten unter Anderem auch dazu dienen, die Echtheit oder die richtige Bereitungsweise einer Schiesswolle zu constatiren, indem bei Behandlung derselben mit einer Zinnoxydulnatronlösung jede Spur nicht in Trinitrocellulose übergeführte Baumwolle ungelöst bleibt. (Jahresb. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/73. 11.)

J. Habermann, Ueber die *Oxydationsproducte des Amylums und Paramylums mit Brom, Wasser und Silberoxyd*. Durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Kohlehydrate und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd bildet sich aus Glykose *Glykonsäure* (C.-Bl. 1870. 422), aus Lactose *Lactonsäure* (C.-Bl. 1861. 660; 1862. 582) und aus Dextrin *Dextronsäure* (C.-Bl. 1871. 274). Um diese Untersuchungen zu vervollständigen, hat Vf. auch noch das Amylum und das Paramylum derselben Behandlung unterworfen.

Amylum verschwindet bei der Bromirung völlig, indem sich eine zuerst bräunlich, hinterher weingelb gefärbte Lösung bildet. Dabei tritt Kohlensäure und etwas Bromoform auf. Die Behandlung mit Silberoxyd zeigte keine neuen Erscheinungen. Die aus dem basischen Bleisalze mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wurde zur Darstellung des Kalk-, Baryt- u. Cadmiumsalzes verwendet, indem die erhaltene Flüssigkeit mit den kohlens Salzen dieser Metalloxyde abgesättigt wurde. Das Kalksalz krystallisirte nach einiger Zeit aus der dicklichen Lauge und zeigte nach dem Umkrystallisiren genau die Verhältnisse des *dextronsauren Kalkes*, C_6H_{11} ća $O_7 + {}^1/_2H_2O$. Das Barytsalz trocknete gummiartig ein. Nach wiederholtem Auflösen und Verdunsten wurden schliesslich Krystalle erhalten, die sich gut umkrystallisiren liessen, sich aber nach der Bestimmung ihres Krystallwassergehaltes als *glykons. Baryt* erwiesen. Hieraus liesse sich schliessen, dass die Stärke zunächst Dextronsäure geliefert hatte, welche sich in der Form des Bariumsalzes allmälig in die isomere Glykonsäure verwandelte, so dass sich bei diesen Säuren derselbe Uebergang, wie von Dextrin zu Glykose, wiederholt. Das *Cadmiumsalz* gab über diese Verhältnisse keine weiteren Aufschlüsse. Seine Lauge trocknete gummiartig ein, und die Analyse des mit Weingeist gefällten flockigen, nach dem Trocknen und Zerreiben ein kreidiges Pulver dar-

stellenden Präparates bestätigte nur die empirische Formel der vorhandenen Säure: $C_6H_{11}CdO_7$.

Paramylum zeigt bei seiner Umwandlung in eine Säure keine von den beim Amylum beobachteten abweichenden Erscheinungen. Das *Kalksalz* der dabei entstehenden Säure krystallisirt ähnlich dem dextrons. Kalk, doch weicht es im Krystallwassergehalte sowohl wie in den Löslichkeitsverhältnissen ab. Es krystallisirt nämlich wasserfrei, $C_6H_{11}CaO_7$. Dies lässt vermuthen, dass die aus dem Paramylum erhaltene Säure mit der Dextronsäure nur isomer und nicht identisch ist. An dem *Barytsalze* gelang es nicht, diese Verschiedenheit nachzuweisen. Denn es wurde ein Salz erhalten, welches unzweifelhaft dextronsaurer Baryt war. Das *Cadmiumsalz* glich in allen Stücken dem aus Amylum darstellten. Im Uebrigen wurde kein entscheidender Beweis für die Besonderheit der aus Paramylum erhaltenen Säure gewonnen. Sie sowohl wie die aus Amylum dargestellte bilden saure farblose Syrupe, die äusserlich der Dextronsäure und Glykonsäure gleichen.

In Bezug auf die *Glykonsäure* theilt Vf. mit, dass ein früher erhaltenes Präparat, welches über ein Jahr lang syrupös geblieben war, schliesslich sich mit Krystallen zu erfüllen beginnt, wonach die frühere Angabe über die Unkrystallisirbarkeit dahin zu berichtigen, dass sie, wenngleich sehr schwer, doch krystallisirbar ist. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 11.)

H. Baumhauer, Ueber *Hemimorphismus des Rohrzuckers.* (Pogg. Ann. **151**. 510.)

Whright u. **T. Lambert,** Ueber die *isomeren Terpene und deren Abkömmlinge. Cajeputöl.* Fractionirte Destillation des Rohöls lieferte bei 176—179° eine ölige Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, von Wright *Cajeputol* benannt; dieselbe ist isomer mit dem aus Citronenöl erhaltenen Körper von gleicher Zusammensetzung. Aehnlich diesem verbindet sich Cajeputol mit 2 At. Brom, und die Verbindung spaltet sich beim Erhitzen in Cymol, Bromwasserstoffsäure und Wasser: $C_{10}H_{18}Br_2O = C_{10}H_{14} + 2HBr + H_2O$. Das hier gewonnene Cymol siedet bei 176—177° und giebt bei Oxydation Terephtalsäure, frei von Isophtalsäure. Bei Behandlung des Cajeputols mit seinem gleichen Gewichte Phosphorpentasulphid tritt eine heftige Reaction ein, und ein aus Cymol und Terpen bestehendes Gemisch destillirt über. Die nachstehende Vermuthung, dass der erstgenannte Körper durch Einwirkung des Pentasulphids auf das Terpen entstände, wurde durch specielle Experimente mit Pentasulphid und den aus Terpentinöl und Portugalöl stammenden Terpenen als richtig erwiesen; es bildete sich, unter Entwickelung von viel Schwefelwasserstoff, Cymol. (Chem. N. **29**. 183; Ber. Chem. Ges. **7**. 598.)

H. Limpricht, Ueber ein *neues Nitrotoluidin.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 643.)

Rud. Fittig u. **B. Mielck,** Ueber die *Constitution der Terebinsäure.* (Ber. chem. Ges. **7**. 649.)

R. Nietzky, Ueber das *ätherische Oel der Wurzel von Spiraea ulmaria.* Dasselbe ist ein Aether der Salicylsäure, wahrscheinlich identisch mit dem Gaultheriaöle: Salicylsäuremethyläther. (Arch. Pharm. [3] **4**. 429.)

H. Hlasiwetz u. **J. Habermann,** Ueber das *Gentianin.* Das krystallisirte Gentianin (auch Gentisin genannt) ist eine dem Maclurin sehr nahe verwandte Verbindung. Es lässt sich durch schmelzendes Aetzkali leicht zerlegen in eine der Protocatechusäure isomere Säure, $C_7H_6O_3$, in Phloroglucin $C_6H_6O_3$ und in Essigsäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 652.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Fleischmann; Stahlberg, Ueber *Kumys.* (Pharm. C.-H. **15**. 133.)

H. Hlasiwetz, Ueber das *Oroselon.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 651.)

Jul. Donath, Ueber die bei der *sauren Reaction des Harns* betheiligten Substanzen. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 172.)

7. Analytische Chemie.

F. Jean, Ueber *Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. hat durch Anwendung von Citronensäure und Uranoxyd eine Methode zur Phosphorsäurebestimmung ausgearbeitet, deren Anwendung er bei Gegenwart von Kalk, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure etc. empfiehlt. Die Substanz wird in Salpetersäure gelöst, filtrirt, das Filtrat mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak neutralisirt, dann mit Citronensäure versetzt, welche den durch Ammoniak gebildeten Niederschlag wieder löst und eine saure klare Flüssigkeit giebt. Diese erhitzt man einige Zeit lang mit essigs. Uran. Es bildet sich ein gelblicher Niederschlag von phosphors. Uranoxydammoniak, welchen man filtrirt, mit siedendem Wasser wäscht, trocknet, glüht und wägt. Er enthält 20,04 p. c. Phosphorsäure. Das Filtrat dieses Niederschlages giebt weder mit molybdäns. Ammoniak, noch mit Magnesiasalz einen Niederschlag. Um die Brauchbarkeit der Methode noch sicherer festzustellen, hat Vf. ein Decigramm phosphors. Magnesia in Salpetersäure gelöst, die Lösung dann mit Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselsäure versetzt, $^1/_2$ Stunde lang gekocht und hierauf die Phosphorsäure in der Flüssigkeit bestimmt. Das angewandte Pyrophosphat enthielt 0,128 Grm.

Phosphorsäure; erhalten wurden 0,635 Grm. Uranphosphat, entsprechend 0,127 Grm. Phosphorsäure. (C. r. **78**. 1305.)

H. Hager, *Prüfung des sublimirten Schwefels und der gewaschenen Schwefelblumen auf Arsen.* Nach der Pharmacopoea Germ. soll man das Arsen in dem sublimirten Schwefel und den sogen. gewaschenen Schwefelblumen dadurch nachweisen, dass man diese mit Aetzammon digerirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Eine daraus erfolgende Trübung soll ein Beweis der Gegenwart von Arsen sein. Die Vff. der Pharmacopöe gingen jedenfalls von den irrigen Ansichten aus, dass das Arsen nur als Schwefelarsen in dem Schwefel enthalten sein könne, oder dass die Arsenigsäure bei der Digestion des Schwefels mit Aetzammon in Schwefelarsen übergeführt werde. In der Wirklichkeit liegt die Sache aber ganz anders und zwar ist das Arsen in dem sublimirten Schwefel (dem schon einige Zeit gelegenen Schwefel) nur in seltenen Fällen als Schwefelarsen, gemeiniglich aber als Arsenigsäure vertreten. Schwefelarsen löst sich allerdings leicht in Aetzammon und fällt aus dieser Lösung beim Uebersättigen mit Salzsäure auch wieder aus Schwefelarsen aus. Arsenigsäure löst sich ebenfalls in Aetzammon, bleibt aber trotz Digestion des Schwefels im Aetzammon Arsenigsäure. Bei Uebersättigung dieser Lösung durch Salzsäure kann daher nie eine Fällung oder Trübung entstehen, denn die abgeschiedene Arsenigsäure bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Die Trübung wird jedoch sofort oder nach einigem Abwarten nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zum Vorschein kommen. Der Gegenstand ist für Apotheker und Apothekenrevisoren von gleicher Wichtigkeit, denn Fälle sind denkbar, dass der Apotheker die Anweisung der Pharmakopöe als Richtschnur nehmend seine Schwefelblumen arsenfrei findet, der Revisor aber, den alten Untersuchungsmodus befolgend, in denselben Schwefelblumen einen starken Arsengehalt antrifft. Sind behufs Darstellung des Sulphur depuratum die Schwefelblumen mit Aetzammon behandelt und gehörig ausgewaschen, so dürfte auf die oben modificirte Weise kein Arsen nachweisbar sein, ja es ist sogar sicher, dass auch durch einfaches Behandeln mit Wasser die Schwefelblumen in den meisten Fällen fast arsenfrei gemacht werden können, weil das Arsen eben gemeiniglich nur als Arsenigsäure vertreten und diese Säure in Wasser (nicht kalkhaltigem) löslich ist. (Parm. C.-H. **15**. 149.)

v. Gerichten, Einiges über eine Methode zur *Analyse krystallinischer Gesteine.* I. *Vorarbeiten.* 1. Mikroskopische Untersuchung des Gesteins, sei es an einem Dünnschliffe oder, wie es bei einiger Uebung in den meisten Fällen genügt, mit Zuhülfenahme einer guten Loupe. — 2. Qualitative Analysen von Stücken, an verschiedenen Stellen des Gesteins abschlagen; hierbei muss hauptsächlich den seltener vorkommenden Oxyden und Säuren Rechnung getragen werden und hierher ist zu rechnen vor Allem Phosphorsäure und Chlor oder Fluor, ferner Schwefelsäure, Titan, Schwefelwasserstoff, Chrom, Zirkon, Beryll, Strontian, Baryt, Lithion etc. — 3. Versuch die einzelnen im Gestein vorliegenden Gemengtheile, sei es auf mechanischem, sei es auf chemischem Wege (mit Hülfe von schwächeren Säuren, Schmelzen der Gesteinsmasse und Wiederaufnahme durch Säuren oder durch andere Mittel) zu sondern. — 4. Zerkleinern und Zerreiben des Materials zur Vorbereitung für die quantitative Analyse; bei Auswahl der Stücke hat man zu achten auf frisches Aussehen und bei grosskörnigen Varietäten besonders auf solche, die möglichst den Typus des ganzen Gesteins darstellen; das Zerreiben geschieht am besten im Stahlmörser und endlich ist das Beuteln der fein zerriebenen Masse vorzunehmen durch Leinwand (beim Zerreiben hat man besonders auf harte Körner Acht zu haben, da sonst die gröberen Stückchen, z. B. Beryll oder Cirkon, beim Beuteln auf der Leinwand zurückbleiben). Das Pulver bewahrt man am besten in vollständig lufttrockenen verschlossenen Fläschchen auf.

II. *Quantitative Analyse.* — Gewöhnliche Bestandtheile: Kieselsäure, Phosphorsäure, Chlor, Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Wasser. Die speciellen Trennungen der einzelnen Gruppen weiter zu erörtern, dazu ist weder hier der Ort, noch ist es überhaupt nothwendig. Ich verweise deshalb in dieser Beziehung auf die Lehrbücher der Mineralanalyse und beschränke mich auf die Eintheilung der ganzen Arbeit überhaupt, in das Einzelne darf und brauche ich sie nicht zu verfolgen. — 1. Wasserbestimmung. — a) Hygroskopisches Wasser. Substanz trocknen in dem Exsiccator. b) Bestimmung des Wassers nach Ludwig. Weissglühen im Platinrohre und Wägen im Chlorcalciumapparat. — 2. Phosphorsäure. Etwa 1 Grm. Substanz schmelzen mit kohlensaurem Natronkali, Aufnehmen mit Wasser, Eindampfen zur Strohdürre mit Salzsäure, Wiederaufnahme mit verdünnter Salzsäure, Fällen des Filtrates mit molybdänsaurem Ammoniak und Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia. (Obschon die Phosphorsäure gewöhnlich als Apatit vorhanden und dieser schon durch Salpetersäure zersetzbar ist, so ist es auf alle Fälle sicherer, auf angegebene Weise zu verfahren.) — 3. Eisenoxydul. I. In Salzsäure löslich: Man erhitze (natürlich je nach der Menge der in HCl löslichen Bestandtheile) bis zu 1 Grm. Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre bei 120—150° C. mit concentrirter Salzsäure ein bis zwei Stunden lang und titrire mit Chamäleon. Natürlich sind mehrere Proben nöthig. II. In HCl unlöslich: Man zersetzt im bedeckten Platintiegel, der mit kurzem Platinzu- und -ableitungsrohre versehen ist, circa 0,5 Grm. unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit frisch dargestellter concentrirtesten Flussäure in einer

Kohlensäureatmosphäre, verdampft darin allmälig zur Trockne und titrirt mit Chamäleon. (Zu bemerken ist, dass es jedenfalls von Vortheil sein mag, die fein gebeutelte Substanz bis zur Oxydulbestimmung in zugeschmolzenen Glasröhrchen, die wo möglich mit Kohlensäure gefüllt sind, aufzubewahren, wegen der jedenfalls erhöhten Oxydationsfähigkeit. — 4. Gewöhnlich wird bei der weiteren Analyse der in Salzsäure lösliche Theil getrennt von dem darin unlöslichen untersucht; eine Methode, die natürlich niemals viel bessere Aufschlüsse bieten kann, als die Bauschanalysen selber, da die Grenzen der Zersetzbarkeit der Silicate durch Säuren keineswegs genau, ja nur annähernd gekannt sind und die theilweise Zersetzung durch Salzsäure eines als unlöslich angenommenen Silicats bei etwas längerer Einwirkung einer zufällig etwas concentrirteren Säure oder der entgegengesetzte Fall keineswegs im Stande ist, mehr Licht in complicirtere Silicatgemenge zu werfen. Man sollte sich deshalb bei noch so kleinkörnigem Materiale unter allen Umständen die Mühe nicht verdriessen lassen, mit der Loupe und der Pincette die Gemengtheile sich zu Einzelanalysen zu sondern; der Lohn ist gewiss der Arbeit entsprechend. Ist das Material ganz feinkörnig, so ist es allerdings das Beste, bevor wir nicht eine Arbeit besitzen, die uns über die Grenzen der Zersetzbarkeit verschiedener Silicate bei Anwendung stärkerer oder schwächerer Säuren bei verschiedenem Drucke aufklärt, den Weg der Partialanalyse, einmal des durch Salzsäure zersetzbaren Theiles und des dadurch unzersetzten einzuschlagen. — a) Der in Salzsäure lösliche Theil: 2—3 Grm. Substanz mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt auf höhere Temperatur* (und zwar ist es gut, bei mehreren Proben immer die nämliche Temperatur einzuhalten, weil die Resultate sonst niemals übereinstimmen), wird nach der von Rammelsberg angeführten, bewährten Methode (quantitative chemische Analyse der Mineralien und Hüttenproducte, 175) weiter behandelt. In dem Ammoniakniederschlage ist alle Phosphorsäure des Gesteins, und da sie sehr selten über $^1/_2$ p. c. steigt, so ist sie es nicht absolut nothwendig, sie nochmals zu bestimmen, sondern man kann die nach 2 gefundene Zahl auf phosphorsauren Kalk berechnen und vom Eisen- und Thonerdeniederschlage abziehen; Vf. glaubt nicht, dass der Fehler 0,2 p. c. übersteigt. Bei der Trennung des Eisens von der Thonerde ist die Methode mit unterschwefligsaurem Natron kaum empfehlenswerth, jene mit Kali ist bei nicht allzugrosser Genauigkeit natürlich viel besser, dagegen übertrifft beide sowohl an Einfachheit als auch bei einiger Uebung an Genauigkeit das Verfahren der Titration mit Chamäleonlösung. — b) Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird in drei Theile getheilt, zwei werden zur weiteren Bestimmung der Kieselsäure, die als solche beim Zersetzen der Silicate durch Salzsäure zurückblieb, mit kohlensaurem Natron gekocht nach Rammelsberg (wie oben) und bestimmt zum Schmelzen der in Salzsäure unlöslichen Silicate mit kohlens. Natronkali als gegenseitige Controlanalysen benutzt, der dritte Theil wird zur Alkalibestimmung mit Flusssäure zersetzt, mit Salzsäure aufgenommen und zur Trockne eingedampft, mit Wasser gelöst, filtrirt, mit Salpetersäure oxydirt und möglichst concentrirt mit einer Mischung von kohlensaurem Baryt mit Barythydrat versetzt und nun wie gewöhnlich bei der Trennung der Magnesia von Alkalien verfahren. Bei den Bauschanalysen ist es gut, zur grösseren Sicherheit den Kalk einmal als kohlensauren und als Aetzkalk, das anderemal als schwefelsauren zu bestimmen. Die Alkalibestimmung fällt jedenfalls auch hier besser aus, wenn sie mit besonders dafür abgewogener Substanz vorgenommen wird. (Ann. Chem. Pharm. **171.** 200.)

W. Knop, Methode zur *chemischen Analyse der Ackererden.* (Ztschr. anal. Chem. **13.** 88.)

Th. Schlösing, Ueber die *Bestimmung des Thones* in der Ackererde. (C. r. **78.** 1276.)

H. Brunner, *Reactionsschema für Alkaloide etc.* nach dem Verfahren von Stas-Otto: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Brucin, Delphinin, Veratrin, Narkotin, Strychnin, Atropin, Aconitin, Coniin, Nicotin, Morphin. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 72.)

O. Basch, Ueber den Nachweis von *Aloë* und ähnlichen *Bitterstoffen.* Zur Fabrication von Geheimmitteln werden von den sogen. Bitterstoffen namentlich Aloë, Coloquinten, Wermuth, Enzian, Lärchenschwamm, Scammonium und Jalapenharz verwendet. Um einige Anhaltspunkte zur Unterscheidung dieser Stoffe zu gewinnen, hat Vf. das Verhalten derselben gegen Lösungsmittel und Reagentien untersucht und theilt zuvörderst seine Resultate mit. Dann giebt er folgende Anweisung zur Untersuchung, wenn es sich darum handelt, in irgend einem Medicament, Liqueur, Essenz etc. die Gegenwart jener Stoffe nachzuweisen. Man extrahirt die zuvor zur Trockne verdampfte Flüssigkeit mit Alkohol, welcher sämmtliche Stoffe aufnehmen würde. Die erhaltene Lösung verdunstet man (am besten unter Zusatz von Sand) auf dem Wasserbade zur Trockne. Der erhaltene trockene Rückstand wird dann, nachdem er zuvor pulverisirt, mit kaltem Wasser behandelt. Hierbei gehen die wirksamen Bestandtheile von Aloë, Coloquinten, Wermuth und Enzian in Lösung. Wird vom

* Beim Wiederöffnen der Röhre schmilzt man am besten oben an und zieht, wenn der Druck nicht ausreicht, eine Oeffnung aus; durch diese kann man dann immer oben ansitzende Tropfen der Lösung abspülen und sodann die Oeffnung durch Schmelzen vergrössern.

Wasser nichts mehr aufgenommen, so engt man die erhaltene mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein und versetzt in der Kälte mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul im Ueberschusse: Coloquinten und Wermuth fallen sofort als voluminöse Niederschläge aus. Man filtrirt dieselben schnell ab, wäscht aus und löst den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure (durch Erhitzen kann man die Lösung beschleunigen). Bei Gegenwart von Coloquinten bleiben in der gelbgefärbten Flüssigkeit unlösliche Flocken. Ist dagegen gleichzeitig Wermuth zugegen, so erscheint die Lösung braun und die Flocken sind nicht gut wahrzunehmen. Man behandelt deshalb die saure Lösung mit überschüssigem Ammoniak, welches das Quecksilber fällt, dagegen Coloquinten und Wermuth löst. Man filtrirt und erhält bei Gegenwart von Coloquinten ein schön gelbes, bei Gegenwart von Wermuth oder beiden zusammen ein braunes Filtrat. Man dampft dasselbe zur Trockne ein und behandelt es noch warm auf dem Wasserbade mit Essigsäure. In Lösung geht Wermuth, während Coloquinten ungelöst zurückbleiben. Letztere geben nun mit concentrirter Schwefelsäure eine hochrothe, mit Fröhde'schem Reagens (concentrirte Schwefelsäure in 1 C.-C. 0,001 molybdäns. Natron) eine kirschroth gefärbte Lösung. Die essigsaure Lösung giebt zur Trockne verdampft einen gelb-braunen Rückstand, welcher sich in concentrirter Schwefels. zu einer braun-gelben Flüssigkeit löst u. mit Fröhde'schem Reagens eine Anfangs braune, beim Rühren grüne u. endlich violet werdende Lösung giebt. In der vom Quecksilberniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kann Aloë und Enzian enthalten sein. Um die Gegenwart eines dieser Stoffe od. beider darzuthun, wird mit Ammoniak das Quecksilber ausgefällt und die Flüssigkeit mit einer concentrirten wässrigen Lösung von essigsaurem Baryt versetzt. Entsteht ein Niederschlag, ist Enzian zugegen; erscheint dagegen die Flüssigkeit orange-roth gefärbt, so deutet dies auf Gegenwart von Aloë. Man verdunstet die Lösung zur Trockne, zieht mit Alkohol aus, verdunstet denselben und behandelt den so gewonnenen Rückstand mit Salpetersäure in der Wärme. Die erhaltene gelbrothe Lösung wird zur Trockne verdampft und giebt in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von Kali und Traubenzucker eine blutrothe Lösung bei Gegenwart von Aloë. Den auf Zusatz von essigsaurem Baryt erhaltenen Niederschlag, welcher Enzian enthält, extrahirt man gleichfalls mit Alkohol, verdunstet die erhaltene Lösung und behandelt entweder mit concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure, in der er sich gelb, oder mit Kalilauge, in der er sich schön goldgelb löst. — Der beim Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Wasser erhaltene Rückstand kann die harzigen Bestandtheile des Lärchenschwammes, des Scammonium, sowie der Jalape enthalten. Zur Trennung dieser behandelt man den vorhandenen Rückstand mit Aether. In Lösung gehen Lärchenschwamm und Scammonium. Man verdampft zur Trockne und behandelt den erhaltenen Rückstand mit wässeriger Sodalösung in der Wärme. Wenn Scammonium vorhanden ist, so bleibt ein Rückstand, welcher in Salpetersäure zu einer gelben Masse aufquillt, in concentrirter Schwefelsäure aber sich orangefarben löst und beim Stehen eine blutrothe Farbe annimmt. In der Sodalösung kann der harzige Bestandtheil des Lärchenschwammes gelöst sein. Durch Versetzen mit einer Säure fällt man das etwa gelöste Harz wieder aus, und prüft mit Salpetersäure, in der es unlöslich ist, während es sich in concentrirter Schwefelsäure orangefarben löst. — Schliesslich verbleibt als in Aether und Wasser unlöslicher Rückstand Jalapenharz, welches daran erkannt wird, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine Anfangs braune, nach einiger Zeit sich blutroth färbende Lösung bildet, welche den dem Jalapenharze eigenthümlichen aromatischen Geruch sehr stark zeigt. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 188.)

Dragendorff, *Nachweis fremder Bitterstoffe im Biere.* Schluss. (Arch. Pharm. [3] **4**. 389; vergl. Kubicki, C.-Bl. 1873. 826.)

H. Hager, *Prüfung des flüssigen Storax* auf Verfälschung mit *Terpentinen.* Verfälscht soll der flüssige Storax mit den Terpentinen einiger Larix- und Pinus-Arten werden. Der Nachweis dieser Verfälschung geschieht in folgender Weise. In einen Reagircylinder giebt man eine gewisse Menge (5,0 Grm.) des Storax, lässt im Wasserbade schmelzen, giebt dann ein halbes Volum absoluten Weingeistes hinzu und bewirkt die Mischung durch Schütteln. Hierauf versetzt man mit einem mehrfachen Volum Petroläther, durchschüttelt die Flüssigkeitsschichten kräftig, lässt absetzen und decantirt die Petrolätherschicht. Dieses Ausschütteln mit Petroläther geschieht noch zwei Mal. Die Petrolätherlösung wird nun in einem tarirten Glasschälchen mit senkrechter Wandung oder in Ermangelung eines solchen Gefässes in einem Kölbchen im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand nach dem Abdampfen (Styrol + Styracin) ist farblos, bläulich opalisirend und von angenehmem Geruche. Bei Gegenwart von Terpentin ist er gelblich und von dem unverkennbaren Geruche nach Terpentin. Der Verdampfungsrückstand aus gutem flüssigen Storax beträgt ca. 50 p. c. (45–55 p. c.) von dem Gewichte des letzteren; geht er über diese Menge hinaus, so ist der Storax einer Verfälschung verdächtig. Im Uebrigen löst sich der mit einem Terpentin verfälschte Storax in dem vorerwähnten halben Volum absoluten Weingeistes in der Wasserbadwärme klarer und mit dunkelbrauner Farbe. (Pharm. Centralh. **15**. 161.)

L. Merklen, Zur *Milchuntersuchung.* Nach **Sacc** soll eine reine Milch mit einem gleichen Volum Weingeist von ca. 0,88 spec. Gew. gemischt ein Coagulum geben, welches

dasselbe Volumen einnimmt, wie vorher die Milch; bleibt dagegen das Coagulum in der Flüssigkeit suspendirt, so ist die Milch mit Wasser verfälscht. (Pharm. Centralh. **15**. 102.)

Vf. operirte in folgender Weise. In einen Reagircylinder gab er von einer frisch der Kuh entnommenen und wohl durchschüttelten Milch 10 C.-C. und fügte 10 C.-C. Weingeist von 74° am Centesimalalkoholometer hinzu. Nach der Mischung liess er absetzen. Ebenso operirte er mit einer Milch, welcher er $^1/_5$ lauwarmen Wassers zugesetzt hatte. Für einen dritten Versuch nahm er eine Milch, welche mit $^1/_5$ kalten Wassers verdünnt war. Nach zwei Tagen der Ruhe ergab sich in den drei Proben keine bemerkenswerthe Verschiedenheit. An der Oberfläche jeder Flüssigkeitsschicht befand sich nach dieser Zeit ein ca. 1 Cmtr. hoher flockiger Absatz, die übrige Flüssigkeitsschicht hatte das Aussehen der Milch, war nur etwas durchscheinend mit einem schwachen Stiche ins Bläuliche. Aus diesen Resultaten zu urtheilen, ist diese Methode der Milchprüfung unzuverlässig, oder es sind bei ihrer Ausführung noch besondere Umstände zu beobachten, welche der citirte Bericht nicht erwähnt. (Pharm. Centralh. **15**. 129.)

V. Paschutin, Ueber *Trennung der Verdauungsfermente*. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 104; C.-Bl. 1873. 237.)

R. Böttger, Erkennung von *Baumwolle in leinenen Geweben*. Hierzu benutzt man die Eigenschaft der Leinenfaser, dass diese sich beim Eintauchen in eine alkoholische Lösung von Rosols, hierauf in eine conc. wässerige Lösung von kohlens. Natron u. bei schliesslichem mehrmaligen Auswaschen mit conc. Sodalösung schön rosa färbt, während die Baumwollfaser ungefärbt bleibt. Es genügt hierzu ein einige Centimeter breiter, zuvor durch Waschen von seiner Appretur befreiter, hierauf wieder getrockneter und von drei Seiten bis auf einige Millimeter ausgezupfter Leinwandstreifen. (Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1872/73. 20.)

8. Technische Chemie.

Bell, *Brennmaterialverbrauch* u. Fortschritte beim *Eisenhüttenwesen* in England. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 143.)

Faure und **Kessler**, Ueber die *Concentration der Schwefelsäure*, nach einem Berichte von **Fr. Bode**. (Pol. J. **211**. 26; Pol. C.-Bl. **28**. 237.)

Burkart, Die *Berg-, Hütten- u. Salzwerksproduction Grossbritanniens* im J. 1872: Summarische Uebersicht. (B.- u. Hüttenm.-Z. **33**. 149. 172.)

C. Blömcke, Skizzen aus *Blei-* und *Blendeaufbereitungen*. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 169.)

Production der Bergwerke und Salinen im Preuss. Staate im J. 1872: Mineralkohlen und Bitumen, Erze, Mineralsalze, Salinen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 116.)

Hampe, Ueber die Qualification *wismuthhaltiger Bleie zur Bleiweissfabrication*. (Ztschr. B.-, Hütten- u. Salinenw. **21**. 200.)

Engelhardt, *Schutz gusseiserner Röhren gegen die Einwirkung saurer Wässer* durch Cämentverputz. (Ztschr. B.-, Hütten- u. Salinenw. **21**. 205.)

Hampe, Beiträge zur *Metallurgie des Kupfers*. (Ztschr. B.-, Hütten- u. Salinenw. **21**. 218.)

Neues über Fermentpilze,

von

H. Hoffmann.

1. J. Duval berichtete in der Pariser Akademie (Compt. rend. **77**. 1027) resumirend über seine diesen Gegenstand betreffenden, nunmehr durch 9 Jahre fortgesetzten Versuche, indem er zugleich seine bisher publicirten bezüglichen Schriften anführt. Bekanntlich ist einer der noch streitigen Punkte in der Hefefrage der, ob — nach der Ansicht der Monomorphisten — die Hefen Organismen sui generis sind (mit specifischen Gährungseigenschaften für eine jede dieser „Arten", mit einem eng umschriebenen Lebenslaufe und Formenkreise, der sich blos im Sprossentreiben und in einigen Fällen in der gelegentlichen Ausbildung einer kleinen Ascus-Frucht mit Sporen bewegt); — oder ob, nach der Ansicht der Heteromorphisten, die Hefen nur einzelne Lebensstufen aus dem sehr umfangreichen Formenkreise von verschiedenen

mycelführenden Schimmelpilzen seien, womit denn der Begriff der Specialität der Gährungen nicht in die eigenthümliche Natur des Hefepilzes fallen würde, sondern in die äusseren Umstände, in die chemische u. physikalische Beschaffenheit der Medien. Dies wird nun zwar für einen einzelnen Fall (Mucor racemosus) ganz allgemein zugegeben, nicht aber allgemein für mehrere andere; namentlich wird von ersterer Seite betont, dass die Mucor-Hefe formell nicht identisch sei mit Bier-, Wein- und anderen Hefen; während die Heteromorphisten behaupten, aus der Mucor-Hefe in wenigen Generationen ganz richtige u. ordinäre Bierhefe gezüchtet zu haben. Indess ist in dieser Beziehung zu beachten, dass chemischerseits die Mucor-Gährung in jeder Beziehung eine „wahre alkoholische Gährung" ist (Mayer), was auf physiologische Identität hinweist; u. bezüglich der morphologischen Verwandtschaft ist hervorzuheben, dass selbst Rees, der entschiedenste unter den Monomorphisten, gelegentlich Bierhefezellen beobachtet hat, welche in Form und Grösse nicht verschieden sind von der Kugelhefe des Mucor (s. dessen botan. Unters. und Alkohol-Gährungspilze 1870. Taf. 1. Fig. 17); ferner dass derselbe Forscher mitunter (Taf. 1. Fig. 14) „eigenthümliche, kurzfadenförmige Sprossungen" der Hefe beobachtete, welche jeder Andere für nichts Anderes, als für Mycel-Anfänge (also Fadenkeimungen) halten wird, wie sie eben allen Schimmelsporen zukommen.

Im Allgemeinen macht es den Eindruck, als wenn in neuester Zeit die Waagschale mehr und mehr zu Gunsten der Heteromorphisten sinke. Zu ihnen gehört unser Vf. Er giebt an, dass fertige Hefe niemals in der Luft (dem Staube) beobachtet worden sei, und dass dennoch die Hefe in letzter Instanz aus der Luft stamme; sie sei eine durch Versinken von Pilzsporen, welche aus der Luft herabfallen, in die tieferen Schichten einer gährungsfähigen Flüssigkeit veränderte Form, welche aus eben diesen Sporen sich erst entwickelt. Während die etwa an der Oberfläche der Flüssigkeit ausgebildeten Schimmel oxydirend wirken, sind ihre in kleinere Zellen zerfallenden Versinkungsformen durch die Eigenschaft ausgezeichnet, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zu spalten. D. beobachtete direct unter dem Mikroskope, wie einzelne Sporen von exosporischen Schimmelpilzen in gekochtem und filtrirtem Traubensaft, oder in gezuckertem, klarem Hefedecoct, statt mycelförmiger Keimfäden warzenförmige Sprossen wie die Hefe trieben. Dasselbe Resultat lieferten die im Staube der Luft enthaltenen Sporen. Auch gelang es ihm, wie schon früheren Forschern, mit solchen Sporen (oder mit Staub im Ganzen) ächte Gährung zu provociren. Wichtig ist, dass er auch mit Algenzellen niederer Ordnung (Palmella cruenta, Protococcus viridis major, Haematococcus) Hefeformen produciren und energische Gährung bewerkstelligen konnte; aus Traubensaft, der sich in Folge geeigneter Behandlung 5 Monate lang unverändert erhalten hatte, wurde auf diese Weise ein „Wein von gutem Geschmack" hergestellt, mit 13 p. c. Alkohol; das erzeugte Gas war reine Kohlensäure. Keine Essigsäure trat auf. Die erzeugte Hefeform war ganz verschieden von gewöhnlicher Weinhefe. Diese Erfahrungen stellen nach des Vf. Ansicht der Industrie wichtige Gesichtspunkte in Aussicht. Eine Debatte über die Duval'schen Versuche zwischen Cauvet und Roze in der Société botan. de France lieferte zwar nichts Neues, zeigt aber eine erfreuliche Berücksichtigung und Kenntniss auch der deutschen Arbeiten auf diesem Gebiete (Compt. rend. **72.** 26). Die Arbeiten von Hallier und Lüders kommen dabei nicht gut weg.

2. Pasteur (Compt. rend. **77.** 1140) fand, dass der Kahm des Weines (Mycoderma vini) sich in Hefe verwandeln lässt, identisch mit untergähriger Hefe, wenn man ihn in der Zuckerflüssigkeit versenkte; die Glieder schwellen an und verwandeln sich in Zellen, welche, wie Alkoholhefe, Gährung veranlassen. Aber sie reproduciren und vermehren sich nicht; vielmehr stammt die unter solchen Umständen auftretende Hefe weiterhin aus der Luft.

P. beschäftigt sich ferner an dieser Stelle mit der Bierconservation, welche bisher gewöhnlich durch Kälte (Eiskeller) oder durch Hopfenzusatz erzielt wurde. Er

geht von der Ansicht aus, dass nicht die Heferestchen im fertigen Biere, sondern die stets damit vergesellschafteten sonstigen niederen Organismen den Verderb des Bieres (Säuerung, Fäulniss, Fadenziehen etc.) beim Contacte mit der Luft oder auch blos bei etwas höherer Temperatur veranlassen. Daher ist es zunächst erforderlich, die gehopfte Würze unter solchen Verhältnissen abzukühlen, dass die eintretende Luft keine Pilzsporen u. dgl. importiren kann, worüber Näheres angegeben wird. Alsdann gilt es, eine wirklich reine Hefe anzuwenden; aber alle Brauerei-Hefen sind in diesem Sinne unrein. Um nun eine wirklich reine Hefe zu züchten, ging P. von folgenden Thatsachen (oder Annahmen) aus. Die Hefe lebt und vermehrt sich bei Luftzutritt; seine „Krankheitsfermente" dagegen nicht oder wenig; — wie früher schon etwas ganz Analoges von ihm bez. des Buttersäure-Fermentes behauptet worden ist. (Das specielle Verfahren ist nicht mitgetheilt.) Hat man einmal reine Hefe, so vergährt man damit die Würze unter Ausschluss der Luft oder wenigstens unter beschränktem Luftzutritt. Die Gährung finde dann zwar langsam statt, aber das Bier werde vortrefflich und vollkommen haltbar; Eisverwendung werde dadurch ganz erspart, auch brauche der Keller nicht kühler als 10—12° C. zu sein.

Beztiglich der Weinhefe bemerkt Pasteur, dass dieselbe, wie schon früher nachgewiesen wurde, von der Oberfläche der Beeren und aus der Luft stamme; sie sei verschieden von der Bierhefe Cagniard de Latours, aber identisch mit der Untergährungshefe der deutschen Biere. Ferner besitze dieselbe 2 Zustände, nämlich 1. ohne Luftzutritt: die Hefeform; 2. an der Luft: Schimmelform (moississures). (Compt. rend. 74. 212.)

Noch weiter geht Fremy (C. r. 74. 357). Nach ihm sollen dieselben Organismen sowohl alkoholische, als Milchsäure- und Buttersäuregährung veranlassen, je nach der Aenderung in der Zusammensetzung der Gährflüssigkeit. Zusatz von Kreide veranlasse die Bildung von Milchsäure

3. Pasteur scheint trotzdem zu schwanken, ob oder ob nicht die Hefe zu den Schimmeln gehöre; doch ist offenbar das Letztere ihm wahrscheinlicher. De Seynes dagegen giebt bestimmt an, dass Penicillium glaucum, auch wenn untergetaucht, keine Hefe bilde. (Ann. d. scienc. nat. Botan. 14. 378.) Indess finde doch eine schwache Gährung statt. Auf der anderen Seite hat allerdings Pasteur wieder Beobachtungen gemacht, welche das Vermögen, alkoholische Gährung zu veranlassen, sehr zu verallgemeinern geeignet erscheinen. Wenn er nämlich ganz pilzfreie reife Pflaumen und dergl. Früchte in einer Atmosphäre von Kohlensäure einschloss, so bildeten sie — und zwar ohne alle sichtbare Veränderung ihres Ansehens — eine merkbare Quantität Alkohol, was sie an der Luft liegend nicht thun. Eine sorgfältige Untersuchung zeigte, dass hierbei Hefezellen oder Pilzzellen nicht betheiligt sind oder sein müssen, dass vielmehr die Spaltung des Zuckers nur den lebenden Zellen des Fruchtfleisches selbst zugeschrieben werden kann, welche also, an der normalen Sauerstoff-Aufnahme gehindert, diese auffallende neue chemische Function zeigen. (Compt. rend. 75. Oct.).

4. A. Mayer, dermalen wohl der gründlichste und unbefangenste Kenner namentlich der chemischen Seite der Gährungs-Erscheinungen, gehört im Ganzen zu den Monomorphisten; er findet sich zwar am Schlusse seines sehr lesenswerthen und lehrreichen Buches (Lehrbuch der Gährungschemie 1874. 147. 148) veranlasst, „die neueren Pasteur'schen Anschauungen mit Stillschweigen zu übergehen," hält es indess doch für sehr wahrscheinlich, dass wenigstens geringe Mengen von Alkohol auch bei der Entwickelung von Organismen vorkommen mögen, die sich sonst von der Hefe sehr abweichend verhalten; „jedenfalls müssen wir, von jener ursprünglichen Anschauung ausgehend, dass nur eine Organismenform zu der Erscheinung der Alkoholgährung in Beziehung stände, einige Zugeständnisse machen".

5. Von morphologischem und auch sonstigem Interesse ist ein Aufsatz L. Cienkowski's, welchen dieser in dem Bullet. Acad. Petersbourg 1872. 17 publicirt hat.

In dem Schimmelüberzuge, welcher auf Sauerkraut und verschiedenen in Zersetzung übergehenden weingeistigen Flüssigkeiten vorkommt und welchen C. im Allgemeinen als Kahmhaut bezeichnet, glaubt derselbe 3 Species unterscheiden zu können; nämlich 1. *Mycoderma vini* Dsm. Ist bald mycelartig, bald mit Sprossungen wie Hefe, bald mit Ascusfrucht (4sporig) versehen, wie sie gleichfalls u. a. bei Bierhefe beobachtet worden ist. Dieser Pilz ist nach der Angabe des Vf. von Oidium lactis — no. 3 — oft nicht zu unterscheiden (p. 520). Demselben gehören 2 Rees'sche Hefearten (Saccharomyces Pastorianus u. apiculatus „wohl ohne Zweifel an." — 2. *Chalara Mycoderma* C. (non Bonord.) ist gleichfalls bald mycelförmig, oft seitlich oder am Ende mit kugeligen Conidien, bald hefeartig sprossend. (Taf. 1. Fig. 37 a). Oft „zum Verzweifeln dem Mycoderma — Nr. 1 — ähnlich" (p. 523). Kommt auch in einer an Penicillium erinnernden Form vor. — 3. *Oidium lactis;* tritt gewöhnlich zuletzt Alles überwuchernd auf. Ob dies und Chalara nicht doch zu Mycoderma vini gehören, wird dem Vf. allmälig zweifelhaft. Der Gedanke der Zusammengehörigkeit drängt sich bei der sehr grossen Aehnlichkeit immer wieder auf. Trotzdem wagt er nicht, den Knoten zu zerhauen; er bildet Fig. 63 Oidium lactis ab, aus welchem Chalara Mycoderma hervorkommt, nennt dies aber ein „festes Verwachsen". So ungefähr sind die Aepfel mit den Zweigen fest verwachsen. — Im Allgemeinen geht aus C.'s Mittheilungen hervor, dass er den Formenkreis dieser Fermentpilze nicht für beschränkt und den Einfluss der Medien (äusseren Umstände) für gross hält.

6. Brefeld fand, dass Mucor racemosus (s. Hoffmann's Icones analyt. fungor. Heft 4. 1865. 19. 20), wenn man ihn untergetaucht in geeigneter Nährflüssigkeit cultivirt, dadurch zur Bildung von Kugelhefe-Sprossung veranlasst wird, dass die Kohlensäure eine allmälige Kürzung der Keimschläuche bedingt, welche endlich zur Sprossform (Hefebildung) führt. Durch einen Strom von Wasserstoff kann dies nicht erzielt werden; vielmehr bilden sich hier die gewöhnlichen Keimschläuche. Auch andere Mucor-Arten (elegans und Mucedo) können unter Umständen die Sprossungsform ausbilden, nämlich in Citronensaft. Wenn man dagegen die Säure nahezu neutralisirt, so bilden sich gewöhnliche Keimschläuche. (Flora 1873. 390.)

7. J Wiesner machte Versuche, um frische Presshefe in die Ascus-Fruchtform überzuführen; allein neben der Ausbildung von Schimmelpilzen fand sich unter Hunderten von Hefezellen nur eine, welche in der That Tochterzellen in der für die Bierhefe von Rees beschriebenen Weise bildete. Er knüpft daran die Frage: sollte die Branntweinhefe von der Bierhefe specifisch verschieden sein? (Die Presshefe entsteht bei einer Art Branntweingährung, wo sie als Nebenproduct behandelt wird. — S. d. Rohstoffe des Pflanzenreiches von J. W., 1873. 822.)

8. O. Brefeld zeigte neuerdings, dass Hefe zum Sprossen und Wachsen Sauerstoff (Luftzufuhr) bedarf, dagegen nicht zum Gähren.* Bei etwas Luftzutritt und starkem Sauerstoffverbrauche findet in der Flüssigkeit gleichzeitig Wachsthum und Gährung Statt. Die Hefe zieht stark Sauerstoff an, eine Eigenschaft, welche den niederen Pilzen — mit Ausnahme von Mucor — nicht zukommen soll. (Botan. Ztg. 1873. 671; ferner: Vf. phys. med. Ges. Würzburg. 5. 1873. 163.)

Letztere Angabe steht im Widerspruch mit Pasteur's und van Tieghems Beobachtungen bezüglich Penicillium glaucum. (cf. Ann. Chim. Phys. [3] 64. 54; und Ann. sc. nat. Bot. 8. 210; im Auszug: Bot. Ztg. 1869: 267. 380). Ueber die Sauerstoff-Absorption durch Hefe unter Abscheidung von Kohlensäure vgl. auch Schützenberger und Quinquaud in Compt. rend. ac. sc. 77. 273; C.-Bl. 1874. 298). Letztere fanden die Sauerstoff-Aufnahme durch Hefe 10mal stärker als bei Elodea canadensis, bei Tag und Nacht gleich, am stärksten zwischen 10 und 50° C., bei 60° rasch abnehmend.

---

*S. auch A. Mayer, Gährungschemie, p. 148, 2. — Zu demselben Resultate kam Pasteur: Compt. rend. 52. 1263.

9. Trécul giebt an, dass er aus Penicillium Hefe, und umgekehrt, gezüchtet habe. (Compt. rend. 75. 1220.)

10. Knieriem und Mayer haben eine Arbeit über die Essig-Gährung publicirt, welche die Pasteur'schen Angaben theils bestätigt, theils erweitert. (C.-Bl. 1873. 666) und A. Mayer, Gährungschemie 150). Frische Buchenspähne im Essig-Ständer sind unwirksam; arbeitende findet man stets mit dem schleimigen Ueberzuge des Mycoderma (Essigmutter) bekleidet, welchem die Sauerstoff-Uebertragung aus der Luft auf den Alkohol obliegt. Dieser Ueberzug besteht aus fadenartig gereiheten Bacterien, welche sich durch Quertheilung vermehren und leicht in Einzelglieder zerfallen. (Abgebildet bei Mayer 159, übereinstimmend mit der Abbildung Pasteur's in Compt. rend. 58. 142. Taf. Fig. 1). Diese kommen theils in stark beweglichem, theils in ruhendem Zustande vor; im beweglichen Zustande scheinen sie wirksamer. Sie können nicht durch beliebige andere Bacterien, z. B. durch die des faulenden Harns, ersetzt werden. Im Alter verliert die Essigmutter ihre Wirksamkeit (Ursache unbekannt, vielleicht Verschleimung, wozu die Bacterien überhaupt sehr geneigt sind). Mittels Platinmohr kann man gleichfalls Essigsäure erzeugen, doch sind dann die Nebenproducte andere, auch geht der Process noch bei weit höheren Temperaturen vor sich, als das Mycoderma zu ertragen vermag. Gekocht, verliert das Letztere seine Wirksamkeit. Für die Essigbildung (genauer: für die Ernährung des Mycoderma-Pilzes) ist eine Proteïnsubstanz erforderlich, welche nicht mit ganz demselben Effecte durch salpetersaure Salze ersetzt werden kann. Die günstigste Temperatur ist 20—30° C.; bei 45—50°, ausnahmsweise erst bei 70° wird der Pilz getödtet; unter 10° arbeitet derselbe nicht. Sprossende Hefe und gewöhnliches Pilzmycelium ist bei dem Processe nicht betheiligt und fehlt. Durch Ozon ist keine Essigsäure darzustellen. (Arch. Pharm. [3] 4. 414.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Condensationsproduct des Glyoxals, dessen Darstellung H. Schiff früher (C.-Bl. 1873. 403) beschrieben, theilt Vf. jetzt mit, dass er das Aethylderivat, $C_{12}H_{12}(C_2H_3O)O_{12}$, und das Benzoylderivat, $C_{12}H_{12}(C_7H_5O)O_{12}$, dargestellt und somit dargethan hat, dass jene Verbindung die Function eines einsäurigen Alkohols besitzt. (Ber. Chem. Ges. 6. 1203.)

Ueber das Trinitrophenylacetat, von H. Schiff. Ueber diese von Tommasi u. David (C.-Bl. 1873. 569) beschriebene Verbindung bemerkt Vf., dass er dieselbe bei Versuchen mit Pikrinsäure, bei welchen er letztere in einem Gemenge von Eisessig und Acetanhydrid gelöst anwandte, in 5—6 Mmtr. langen, schwach gelb gefärbten Nadeln beobachtet habe. Diese werden durch Wasser leicht zersetzt und können aus kochendem Alkohol nicht ohne theilweise Zersetzung auskrystallisirt werden. (Ber. Chem. Ges. 6. 1204.)

Ueber die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen, von Setschenow. Es handelt sich um die drei Sulphate: Alaun ($24H_2O$), $MgSO_4(7H_2O)$ und $ZnSO_4(7H_2O)$. Vf. leitet aus seinen Versuchen folgendes einfache Gesetz ab: Die Lösungen dieser Salze sind in absorptiometrischer Hinsicht äquivalent, wenn sie gleiche Procente Krystallisationswasser enthalten. Dieses Gesetz wurde durch Versuche an Lösungen verschiedener Concentration bestätigt, ferner an Lösungen, die gleiche Procente dieser Salze enthielten und zwar 10 p. c Auf Grundlage des angeführten Gesetzes musste man erwarten, dass bei Lösungen von gleichem Gehalte an Salzen die Magnesiasalzlösung am meisten die Absorption der CO_2 beschränken würde, dann das Zinksulphat und schliesslich der Alaun. Ein zweites Gesetz leitet Vf. ab und formulirt es in folgender Weise: Bei Salzen von gleicher Structur und gleichem Krystallwassergehalte sind die chemischen Aequivalente zu gleicher Zeit die absorptiometrischen. (Ber. Chem. Ges. 6. 1461.)

Ueber Hexahydroisoxylol, von F. Wreden. Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus reinem Isoxylol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in der vom Vf. beschriebenen Weise (C.-Bl. 1872. 614) bereitet. Die Analyse ergab die Formel C_8H_{16}. Dampfdichte 3,75 (ber. 3,87); spec. Gew. 0,777 bei 0°. Mit Brom oder engl. Schwefelsäure zusammengebracht, verhält er sich wie ein Grenzkohlenwasserstoff. Zum Vergleiche wurde derselbe Kohlenwasserstoff aus Campher-

säure durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure von Neuem dargestellt und zeigte bei der Analyse die gleiche Zusammensetzung wie jener. Dass der im letzteren Falle erhaltene Kohlenwasserstoff ein Gemenge isomerer Körper vorstellt, ist sehr wahrscheinlich, wenn man die spec. Gew. in Betracht zieht (0,784 bei 0°), sowie das Verhalten von C_8H_{14} aus Camphersäure bei der Oxydation mit schwacher Chromsäuremischung. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1379.)

Einwirkung von Aldehyden auf zweifach-schwefligs. Naphtylamin, von G. Papasogli. Naphtylamindisulphit krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, welche an der Luft alle SO_2 verlieren. Versetzt man eine warme Lösung desselben mit Benzaldehyd, so erhält man beim Erkalten eine Krystallisation von $C_{10}H_9N,SH_2O_3,C_7H_6O$, bei mittlerer Temperatur nicht veränderlich, aber bei höherer alle SO_2 verlierend und sich in eine gelbe Verbindung, $N\begin{cases}C_7H_2''\\C_{10}H_9\end{cases}$ verwandelnd. Letztere hat keine basischen Eigenschaften. Aehnlich verhalten sich andere aromatische Aldehyde. Die Verbindungen des Disulphides mit fetten Aldehyden sind sehr veränderlich und konnten nicht rein erhalten werden. Sie zersetzten sich in ähnlicher Weise und Oenanthaldehyd liefert z. B. $N\begin{cases}C_7H_{14}''\\C_{10}H_9\end{cases}$. — Aceton wirkt auf das Disulphid nicht ein. — Die Disulphide der natürlichen Alkaloide geben keine Aldehydderivate. (Gazz. chim. **3**. 394; Ber. Chem. Ges. **6**. 1202.)

Ueber die Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Salze u. ihrem Krystallwasser, von A. Scherbatschew. Nach einer historischen Uebersicht der von verschiedenen Chemikern bisher publicirten Arbeiten, wendet sich Vf. zu der Frage, was übersättigte Lösungen sind, und wählt als Untersuchungsobject das Natriumsulphat. Um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher sich übersättigte Lösungen dieser Salze bilden, arbeitete Vf. auf folgende Weise: Glasröhren, die mit bei 25—30° gesättigten Lösungen von Na_2SO_4 gefüllt sind, werden zugeschmolzen und im Wasserbade bis zu bestimmten Temperaturen erhitzt. Alle Röhren, die nur bis zu 32,5° erhitzt waren, gaben nach dem Erkalten Krystalle, dagegen die höher als 35° erhitzten enthielten übersättigte Lösungen. Also liegt die Temperatur der Bildung übersättigter Lösungen dieses Salzes bei 32,5—35°. Die grösste Löslichkeit desselben fällt auch mit dieser Temperatur zusammen, sie liegt bei 33,5°. Bei stärkerer Abkühlung einer Lösung von Na_2SO_4 krystallisirt dieses Salz bekanntlich mit 7 Mol. Wasser. Vf. bereitete sich ferner eine bei 30° gesättigte Lösung, theilte sie in zwei Hälften und erhitzte die eine Hälfte bei 32°, die andere aber bei 35°. Werden nun diese Lösungen unter einer Glasglocke über H_2SO_4 gestellt, so giebt die bis 32° erhitzte Lösung Krystalle mit $10\,H_2O$, dagegen die bis 35° erwärmte solche mit $7\,H_2O$. Vf. nimmt an, dass während des Erhitzens der Lösung auf 35° die chem. Verbindung $3\,H_2O$ verliere. Einen anderen Beweis für seine Ansicht liefert Vf., indem er 2 zweischenkelige Glasröhren zur Hälfte mit einer bei 11° gesättigten Glaubersalzlösung füllte, während er in die andere Hälfte der Röhre dasselbe Salz, jedoch vollständig von Wasser befreit, brachte. Beide Röhren wurden dann zugeschmolzen, die eine bis auf 32°, die andere bis auf 35° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren bis auf 20° mischte er das wasserfreie Salz mit den Lösungen und fand, dass das auf 32° erhitzte Rohr Krystalle mit 10 Mol. H_2O, das andere aber mit $7\,H_2O$ gab. Aus diesen Versuchen schliesst Vf., dass die sogen. übersättigten Lösungen der Salze nur Lösungen eines anderen Hydrates derselben sind. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1459.)

Technische Notizen.

Räucherpatronen zur Vertilgung von Feldmäusen, von E. Grauer in Ehingen (Württemberg). Diese Patronen bestehen aus einer Mischung von Salpeter, Schwefel und Theer mit Sägemehl und Kleister, welche nach dem Urtheile des landwirthschaftl. Vereines zu Ehingen dem Zwecke vollständig entsprechen. Der Verein spricht sich über diese Patronen noch weiter also aus: „Diese Patrone, mit einem Zündhölzchen oder einer Lunte, Zündschnur oder mittels einer kleinen Laterne angezündet, brennt in dem sofort geschlossenen Mauseloche vollständig ab und erzeugt viel stinkenden Rauch, welcher sich in den Gängen etc. ausbreitet und die daselbst befindlichen Mäuse betäubt und erstickt." 100 Stück Patronen kosten 15 Kr. Hinsichtlich des Gebrauches ist zu bemerken, dass man sämmtliche Mauselöcher am Tage vor der Räucherung zutreten lässt u dann in die frisch aufgeworfenen Löcher die entzündeten Patronen einschiebt, worauf man die Löcher nicht durch Zutreten, sondern durch einen passenden Erdschollen oder Stein vollständig verschliesst. (Wochenbl. f. Land- und Forstwirthsch.; Pol. J. **212**. 80.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 25. **Chemisches** 24. Juni 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über Fettbildung im Thierkörper, von H. Weiske und E. Wildt. (Forts. folgt.) — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Wiedemann, Ueber das vom *übermangansauren Kali reflectirte Licht.* (Pogg. Ann. **151.** 625.)

W. C. Röntgen, Ueber eine Variation der Senarmont'schen Methode zur *Bestimmung der Isothermenflächen* in Krystallen. (Pogg. Ann. **151.** 603.)

W. Veltmann, Theorie der *Influenzmaschine.* (Pogg. Ann. **151.** 513.)

D. Macaluso, Untersuchungen über die *galvanische Polarisation* durch Chlor und Wasserstoff. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9.** 225.)

L. Boltzmann, Experimentelle Bestimmung der *Dielektricitätsconstante von Isolatoren.* (Pogg. Ann. **151.** 531.)

L. Boltzmann, Ueber die *Messung der Dielektricitätsconstante* einiger Gase. (Wien. Anz. 1874. 96.)

Lippmann's *kleiner Motor.* Bringt man auf den Boden einer Unterschale oder eines Glases ein Quecksilberkügelchen von einigen Millimeter Durchmesser, giesst darüber etwas mit Schwefels. angesäuertes, durch doppeltchroms. Kali schwach gefärbtes Wasser u. berührt das Kügelchen seitwärts mit einer Nadelspitze, so sieht man das Quecksilber sich zusammenziehen, dann wieder seine ursprüngliche Lage annehmen, das Eisen berühren, sich abermals zusammenziehen u. s. f. Hat das Kügelchen einige Dicke, so machen seine seltsamen Verdrehungen auf den Uneingeweihten einen überraschenden Eindruck. Das Phänomen erklärt sich indessen durch die Thatsache, dass unter dem Einflusse des doppeltchromsauren Kalis und des Eisens das Quecksilber sich hintereinander oxydirt und desoxydirt, wodurch seine capillare Beständigkeit modificirt und seine Abplattung u. Aufschwellung hervorgerufen wird. Behufs der Oxydation und Desoxydation kann man sich eines elektrischen Stromes bedienen; man sieht alsdann den Tropfen sich zusammenziehen oder abplatten, je nachdem er mit dem negativen (desoxydirenden) oder mit dem positiven (oxydirenden) Pol einer Volta'schen Säule in Verbindung gesetzt wird. Um nun diese alternirende Bewegung des Quecksilberkügelchens nutzbar zu verwenden, hat Lippmann folgenden originellen Motor combinirt. Er stellt in einen Glastrog zwei mit Quecksilber gefüllte Gefässe, in deren jedes ein aus einem Glasröhrenbündel gebildeter Kolben taucht. Der Trog selbst wird mit angesäuertem Wasser gefüllt. Beide Quecksilbermassen stehen mit den Polen einer Säule in Verbindung. Während also die eine Quecksilbermasse aufschwillt, sinkt die andere in ihre ursprüngliche Form zurück; einer der beiden Glaskolben steigt also in die Höhe, während der andere sich senkt. Diese Wechselbewegung der Kolben braucht schliesslich nur mit Hülfe gewöhnlicher mechanischen Vorkehrungen in eine continuirliche Kreisbewegung umgewandelt zu werden. In diesem Sinne hat Lippmann einen kleinen elektro-capillaren Motor von einigen Hundertel-Kilogrammmeter zu Stande gebracht. Das Schwungrädchen des kleinen Apparates macht ca. 100 Umdrehungen pro Minute. Das Maschinchen arbeitet unter dem Einflusse eines äusserst schwachen elektrischen Stromes u. bildet ein höchst empfindliches Elektrometer, so dass es dazu dienen kann, die Existenz

elektrischer Kräfte anzuzeigen, welche mit gewöhnlichen Apparaten nicht nachweisbar sind. Man könnte dieses System möglicher Weise zur Empfangnahme transatlantischer Depeschen verwenden, deren Transmission bekanntlich mittels sehr schwacher elektrischer Ströme erfolgt. (Pol. J. **212**. 300.)

A. Gawalovski, *Selbstwirkender Aussüssapparat.* (Pogg. Ann. **151**. 630.)

A. Gawalovski, Apparat zur *gefahrlosen Erzeugung und Verbrennung von Knallgas.* (Pogg. Ann. **151**. 628.)

A. Terquem, Ueber einen Apparat zum Erweise der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles* in Gasen. (Pogg. Ann. **151**. 620.)

Rob. Muencke, *Verbrennungsofen.* (Pol. J. **212**. 315.)

Keiser und **Schmidt**, *Braunstein-Element* vereinfachter Construction für *Haustelegraphenbetrieb.* Dieses Element ist eine Vereinfachung des Leclanché'schen unter Beseitigung der Thonzelle. Ein hohes Cylinderglas, dessen Boden etwa 5 Cmtr. hoch mit einem Gemenge von Kohlenstücken u. Braunstein bedeckt ist, füllt man mit einer conc. Salmiaklösung beinahe bis zum Rande an und setzt überschüssiges Salmiakpulver zu. Das Glas ist mit einem mit Asphaltlack bestrichenen Holzdeckel bedeckt und in diesem eine bis zum Boden des Gefässes reichende Kohlenplatte, und derselben in geringer Entfernung gegenüber eine amalgamirte Zinkplatte von solcher Länge befestigt, dass sie das Braunstein-Kohlen-Gemenge nicht berührt. Die Wirkung dauert mehrere Jahre. Zu einem Haustelegraphenbetriebe reichen 3—5 Elemente aus. (Pol. J. **212**. 220.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper.* Vf. leitet aus seinen Untersuchungen den Satz ab, dass die Volume der Componenten und resp. der Elemente jeder Verbindung im Verhältnisse einfacher ganzer Zahlen stehen. Es lassen sich alle Volume auf ein gemeinsames Maass zurückführen, von welchem sie vielfache Werthe mit ganzen Zahlen sind, wenn man nur der Thatsache Rechnung trägt, dass dieses Maass mit der Krystallform in engen Grenzen veränderlich ist. Für isomorphe Körper einer Gruppe ist es immer constant. Vf. erachtet diese merkwürdige Thatsache als die Folge einer Eigenschaft der Körper, die er glaubt aussprechen zu können, wie folgt: Die Körper verbinden sich nur nach vielfachen Werthen mit ganzen Zahlen von gleichen Volumen. Dies bildet im Zusammenhange mit dem schon früher vom Vf. aufgestellten Summations- und Condensationsgesetze die Grundlage einer Volumtheorie. Sie gilt zuvörderst nur als Hypothese, doch wird sie bestätigt durch eine sehr grosse Zahl unzweifelhafter und vollkommener Isosterismen, von denen Vf. mehrere mittheilt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 676.)

Ferd. Fischer, Ueber *alte und neue chemische Formeln.* (Pol. J. **212**. 145.)

G. Wiedemann, Ueber die *Bindungsverhältnisse der Basen und Säuren.* (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 145.)

E. Martin, Ueber die Bestimmung der *wahren einfachen Körper* durch die Wirkung des elektrischen Stromes im Voltameter. (C. r. **78**. 1354.)

Marignac, Ueber *gleichseitige Diffusion mehrerer Salze.* (C. r. **78**. 1523.)

Herm. Sprengel, Ueber eine neue Classe von *Explosivkörpern*, welche während ihrer Fabrication und Aufbewahrung, sowie während ihres Transportes nicht explosiv sind. (Pol. J. **212**. 323.)

3. Anorganische Chemie.

A. F. Hargreaves, *Freiwillige Entzündung der Holzkohle.* (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 420; C.-Bl. 1874. 291.)

H. Debray, Ueber die *Verbindungen der Arsensäure und der Molybdänsäure* (C. r. **78**. 1408.)

A. Tribe, Ueber die *Agglomeration fein vertheilter Metalle* durch Wasserstoff. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 415; C.-Bl. 1874. 308.)

Georg Langbein, *Jodkalium und Kupferjodür.* Das jetzt in ziemlich bedeutenden Quantitäten (von Peru) eingeführte Kupferjodür, welches in seinem Jodgehalte zwischen 60 und 66 p. c. variirt, bildet ein sehr geeignetes und billiges Material zur Darstellung eines reinen Jodkaliums. Folgendes Verfahren, bei dem sich die Arbeitsunkosten durch die fallenden Nebenproducte decken, ist zu empfehlen.

Das Kupferjodür wird durch Auswaschen von etwa anhängenden löslichen Salzen befreit, als feines Pulver in Wasser suspendirt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert u. unter beständigem Umrühren Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Kupferjodür in Jodwasserstoffsäure und Schwefelkupfer übergeführt ist, was sich daran erkennen lässt, dass der Rückstand frei ist von weissen Körnchen Kupferjodür, also rein schwarz erscheint; zuweilen enthält das Jodür geringe Mengen schwefelsauren Kalk, von denen bei Beurtheilung der Beendigung des Processes zu abstrahiren ist. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff

wird dann unterbrochen, der überschüssige gelöste H_2S durch Lösung von Jod in Jodkalium zersetzt und nach nochmaligem guten Umrühren lässt man das Schwefelkupfer absetzen. Die vom ausgeschiedenen Schwefel etwas trübe Lösung der Jodwasserstoffsäure wird vom Rückstande abgezogen, letztere mehrmals mit Wasser ausgelaugt und die Waschwässer werden entweder mit der ersten Flüssigkeit vereinigt, oder besser dienen dieselben für die nächste Verarbeitung von Kupferjodür, um dieses statt in Wasser in dieser schwachen Lösung von JH zu suspendiren. Das zuerst abgezogene Hauptquantum Lösung wird nun je nach der gewünschten Reinheit des Jodkaliums mit Potasche, resp. doppelt kohlensaurem Kali neutralisirt und zur Krystallisation verdampft; während des Verdampfens ballt sich der Schwefel zusammen, lagert sich am Boden ab, so dass die Lösung des Jodkalium, auf dem Krystallisationspunkte angekommen, durch Abgiessen in die Krystallisirgefässe vollständig vom Schwefel getrennt werden kann.

Nach obiger Methode wurden behandelt:

I. 2,177 Grm. Kupferjodür (66 p. c. Jodgehalt) = 1,436 Grm. Jod; erhalten wurden 200 C.-C. Jodkalium-Lösung, welche ergaben: 1,428 Grm. Jod.

II. 5,00 Grm. Jodür (65 p. c. Jodgehalt) = 3,250 Grm. Jod
Zur Zersetzung des überschüssigen HS = 0,282 „ „
3,532 Grm. Jod.

Erhalten: 4,73 Grm. trocknes Jodkalium, welche 1,47 Grm. Palladium = 3,520 Grm. Jod ergaben.

Die Vortheile dieser Darstellungsweise sind folgende: Es lassen sich in kurzer Zeit grosse Quantitäten Jodkalium darstellen, Verluste gänzlich vermeiden u. die Darstellungskosten werden durch die Nebenproducte gedeckt. Der von der Schwefelwasserstoff-Entwickelung resultirende Eisenvitriol deckt Auslagen für Säure und Schwefeleisen, der durch Rösten des Schwefelkupfers zu erhaltende Kupfervitriol deckt die Auslagen für kohlens. Kali, Arbeitslohn und Feuerungsmaterial. (Vom Vf. mitgetheilt.)

A. Gawalovski, Ueber bequemes *Pulvern von chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden*. Chlorsaure Salze, die in gepulvertem Zustande eine ausgedehnte Anwendung in der Feuerwerkerei erleiden, lassen sich, statt der üblichen Pulverung des mit Spiritus befeuchteten Salzes, bequem als zartes Mehl erhalten, indem man das betreffende Salz in heissem Wasser bis zur totalen Sättigung löst und in die Lösung Glasscheiben eintaucht. Sowie selbe herauskommen, überziehen sie sich mit einem zarten Mehle des Salzes, welches mit einer Papierkarte auf einen Bogen bequem abgestreift und gesammelt werden kann, wobei dem Arbeitenden nicht die geringste Gefahr droht und man bequem in verhältnissmässig kurzer Zeit ziemliche Mengen des betreffenden chlorsauren Salzes als Mehlpulver erlangen kann. — Vf. bemerkt noch, dass bei dem Experimente, wo chlors. Kali und Zucker in gepulvertem Zustande mit conc. Schwefelsäure, behufs Oxydation und Entzündung des Zuckers, betropft werden, es vorzuziehen ist, eine Porcellanschale mit conc. Schwefelsäure auszuschwänken und das Zucker- u. chlorsaure Kaligemisch mit einem Kartenblatte hineinzustreuen, wobei nicht so heftiges Verspritzen und Umherwerfen des Salzes stattfindet. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 240.)

B. Unger, Ueber *Ultramarin*. Forts. früherer Untersuchungen des Vfs., C.-Bl. 1872. 818. (Pol. J. **212**. 224.)

Boussingault, Studien über die *Umwandlung des Eisens in Stahl*. Nebst Bemerkungen von **H. Sainte-Claire Deville, Berthelot, Chevreul, Dumas, Pasteur**. (C. r. **78**. 1458. 1510.)

R. Böttger, Leichte *Gewinnungsweise von Silbersuperoxyd*. Leitet man, zufolge einer früheren Beobachtung **Wöhlers**, den etwa von zwei Bunsen'schen Elementen erregten galvanischen Strom mittels der in Platindräthen ausmündenden Elektroden durch eine concentrirte, in einem weiten Cylinderglase befindliche Lösung von Höllenstein und ordnet die Lage der Elektroden innerhalb der Silbersolution so an, dass sich dieselben senkrecht, ca. 3 Zoll von einander entfernt, diametral gegenüberstehen und stellt unter die Anode innerhalb der Flüssigkeit ein kleines Uhrglas, so sieht man schon in wenigen Minuten Geschlossenseins der Kette an dieser Anode zolllange, metallisch glänzende Nadeln von Silbersuperoxyd sich bilden, die durch ihre Schwere bald herabsinkend in dem untergestellten Uhrglase sich ansammeln, während an der Kathode eine äquivalente Menge reinen metallischen Silbers in schneeweissen dendritenförmigen Verästelungen sich abscheidet. (Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/73. 25.)

F. Jean, Ueber die Zersetzung des *wolframsauren und molybdänsauren Natrons* durch Salmiak. (C. r. **78**. 1436.)

4. Organische Chemie.

O. Hecht und **J. Strauss**, Ueber das *normale Hexylen* und einige Derivate desselben. Die Vff. geben zuvörderst eine Zusammenstellung der bis jetzt dargestellten Hexylene ver-

schiedenen Ursprunges. Von diesen ist hauptsächlich das aus Petroleumhexan (Pelouze und Cahours) und das aus Mannit (Erlenmeyer u. Wanklyn) genauer untersucht. Es kam darauf an, zunächst die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit der beiden genannten Hexylene zur Entscheidung zu bringen. Da die physikalischen Eigenschaften hierzu nicht ausreichen, so wurden einige Derivate *(Hexylenbromür* und *Monobromhexylen)* genauer studirt. Die Vff. glauben aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Hexylene aus Mannit und Petroleumhexylchlorür, sowie ihre parallelen Derivate nicht isomer, sondern identisch sind. Dasselbe dürfte für das von Geibel und Buff auf einem anderen Wege ebenfalls aus Petroleumhexan dargestellte Hexylen anzunehmen sein. Auch für das Hexylen aus Diallyl, das, beiläufig bemerkt, wahrscheinlich aus Pseudohexyljodür entstanden ist, sowie für die aus Benzol, Paraffin (und Bogheadkohle?) gewonnenen Verbindungen von der Formel C_6H_{12} halten die Vff. die Identität mit dem normalen Hexylen für sehr wahrscheinlich. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 62.)

S. Cloez, Ueber die *Kohlenwasserstoffe*, welche durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf kohlenstoffhaltiges Eisen entstehen. Vf. hat grössere Mengen von Spiegeleisen in Salzsäure gelöst und die dabei auftretenden Kohlenwasserstoffe condensirt. Es konnten nachgewiesen werden namentlich Propylen, Heptylen u. Octylen. (C. r. **78**. 1565.)

E. Grimaux, Ueber die Identität von *Bromoxaform* und *Pentabromaceton*. (C. r. **78**. 1442.)

L. Henry, Ueber *Diallylderivate:* Dipropargyloctobromid, Tetrabromid des zweifach gebromten Diallyls, Tricarballylsäure, Aconitsäure. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 231; C.-Bl. 1874. 229.)

E. Linnemann, Ueber die beim *Zusammentreffen von Aceton, Brom und Silberoxyd* entstehenden *flüchtigen Fettsäuren*. Die Mittheilungen, welche Emmerling (C.-Bl. 1873. 181) über die Zersetzung von Monobromaceton mit Silberoxyd gemacht hat, veranlassen den Vf. zur Veröffentlichung einiger bereits früher erhaltenen Resultate. Schon vor 10 Jahren gab derselbe an, dass nach Zusatz von feuchtem Silberoxyd zu einer Mischung von Aceton und Brom Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure entstehen. Seit jener Zeit hat er Folgendes beobachtet. Bei Einwirkung von Silberoxyd auf eine wässerige Lösung von *Monochloraceton* (C.-Bl. 1865. 502) bildete sich ein Silbersalz der Formel: $C_4H_6Ag_2O_5$, welches in ein Kalksalz von der Formel $C_4H_6CaO_5 + H_2O$ übergeführt werden konnte. Die Natur dieser Säure blieb unentschieden. Bei zehnstündigem Erhitzen von reinem Monochloraceton mit 6—8 Volum Wasser auf 220—230° C., wobei alles Chlor als Salzsäure austritt, bildete sich eine nicht flüchtige Säure, welche nach Entfernung der Salzsäure mit Silberoxyd, des Silbers mit Schwefelwasserstoff, und nach dem Eindunsten über Schwefelsäure, als schwach gelb gefärbte, glasige Masse erhalten wurde. Diese Versuche blieben bis jetzt im Stadium des Vorversuches, Vf. behält sich jedoch die Beendigung derselben vor, umsomehr, als er zeigen wird, dass das hierbei entstehende Product verschieden sein muss von den Producten, die unter Mitwirkung von Silberoxyd entstehen können. Die Versuche über das Verhalten von *Dichloraceton* gegen Wasser lieferten dagegen so rasch ein greifbares Resultat, dass sie abgerundet bereits der Oeffentlichkeit übergeben werden konnten (C.-Bl. 1871. 580). Es bildet sich hier unter Austausch des Chlors gegen die Hydroxylgruppe gewöhnliche Gährungsmilchsäure.

Bei Wiederholung der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf eine Mischung von *Aceton* und *Brom* wurde vor Allem erkannt, dass die Menge gebildeter flüchtiger Fettsäuren nur sehr klein ist, und dass somit der Hauptsache nach andere Producte gebildet werden müssen.

Es war des Vfs. Absicht, der Auffindung dieser anderweitigen Producte nachzugehen, und dann mit dem Resultate dieser Bemühungen die neuerlich gewonnenen Erfahrungen über die Natur der flüchtigen Fettsäuren bekannt zu geben. Da er heute der Meinung zuneigt, eine selbst kalt bereitete Mischung von Brom und Aceton verhalte sich feuchtem Silberoxyd gegenüber eher wie Monobromaceton, denn als ein Additionsproduct, Emmerling aber den Weg gefunden zu haben glaubt, das Hauptproduct der Einwirkung von reinem Monobromaceton und Silberoxyd zu isoliren, so wird der Vf. die Versuche nicht eher wieder aufnehmen, bis die zu hoffenden Resultate mit reinem Monobromaceton durch Emmerling bekannt geworden. Er glaubt aber das neuerliche Resultat der Untersuchung der bei dieser Reaction sich bildenden flüchtigen Fettsäuren einstweilen mittheilen zu sollen.

Die neuerliche Untersuchung dieser flüchtigen Fettsäuren bot diesmal umsomehr Interesse, als mittlerweile Wege gefunden waren, zu entscheiden, ob in einem Salze von der Zusammensetzung des propionsauren Silbers auch wirklich Propionsäure vorhanden sei oder nicht. Das Auftreten von Propionsäure war aber unter den früheren diesbezüglichen Mittheilungen des Vfs. diejenige Angabe, welche am meisten Interesse beanspruchte.

Das Aceton, welches diesmal in Anwendung kam, war völlig rein und aus seiner Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron abgeschieden, u. nachträglich noch fractionirt. Man liess zu je 90 Grm. kalt gehaltenes Aceton langsam 270 Grm. Brom zufliessen, nachdem man zum Aceton eine kleine Menge jener Substanz hinzugefügt, welche beim Erhitzen

von Brom und Aceton entsteht und welche Mischung als Anreger für die Vereinigung von Brom und Aceton dient. Hat man eine kleine Menge anregender Substanz zum Aceton gebracht, so verschluckt es von diesem Momente an jeden Tropfen hinzugefügtes Brom sofort unter Entfärbung. Erst gegen Ende der zuzusetzenden Menge Brom entweicht Bromwasserstoff. Man gab nun etwa gleiches Volum Eis und Wasser zum gebildeten Bromaceton, und fügte unter fortwährendem Kühlen in Eiswasser nach und nach das gut gewaschene Oxyd aus 390 Grm. salpetersaurem Silber hinzu. Beim Eintragen des Silberoxydes beobachtet man bis zu Ende die eigenthümliche Erscheinung, dass dasselbe zuerst unter Reduction schwarz wird, und sich erst hierauf in gelbes Bromsilber umwandelt.

Diese mit grosser Regelmässigkeit eintretende Erscheinung ist von hohem Werthe für die richtige Beurtheilung des Vorganges. Sie weist darauf hin, dass das Product kein einfaches Hydroxylderivat der Muttersubstanz ist, sondern dass zuerst eine Oxydation stattfindet. Aus dem Reactionsproducte sind die flüchtigen Säuren in nachfolgender Weise abgeschieden worden. Nach 12stündigem Stehen fügte man 4 Lit. Wasser hinzu, filtrirte, fällte mit Soda, filtrirte vom kohlensauren Silber ab und verdampfte die Lösung des Natronsalzes auf dem Wasserbade. Die hierbei bleibende braune Schmiere wurde in Wasser gelöst, angesäuert, das sich ausscheidende Harz abfiltrirt und die flüchtigen Säuren nach weiterem Zusatze von Schwefelsäure abdestillirt. Da das saure Destillat Brom und Bromwasserstoff enthielt, wurde dasselbe bis zum gänzlichen Ausfallen des Broms mit Silberoxyd versetzt, das Silber mit Soda ausgefällt und die Lösung des Natronsalzes zur Trockne gebracht. Dabei bräunte sich das Salz auch diesmal noch ziemlich stark, und seine Lösung liess beim Ansäuern mit Schwefelsäure auch noch etwas Harz ausfallen. Man musste also nach dem Filtriren das Abdestilliren der flüchtigen Säure noch einmal wiederholen. Man erhielt so aus 270 Grm. Aceton nur 18 Grm. trockenes, aber immer noch braun gefärbtes Natronsalz. Hierauf wurde das Natronsalz bis zur Erschöpfung mit kochendem absoluten Weingeist ausgezogen, wobei nur eine kleine Menge schwefelsaures und kohlensaures Natron als unlöslicher Rückstand blieb. Als die mit etwas Wasser versetzte alkoholische Lösung an der Luft bis zum Syrup verdunstet war, setzten sich Krystalle von wasserhaltigem, essigsaurem Natron ab, die durch Waschen mit etwas Alkohol farblos erhalten wurden.

Nach 14 tägigem Stehen an der Luft bei +10° C. zeigten sie die Zusammensetzung des essigsauren Natrons.

Aus den Natronsalzen der unter genannten Umständen aus Aceton entstehenden Säuren konnte also „*essigsaures Natron*“ direct durch Krystallisation rein abgeschieden werden. Die Gegenwart der „*Ameisensäure*“ hat Vf. früher durch Analyse des Bleisalzes nachgewiesen. Die Gegenwart der Ameisensäure im erhaltenen Natronsalze verrieth sich auch diesmal durch die starke Reduction, welche beim Kochen mit Silbersalzen stattfand.

Die starke Bräunung der alkoholischen Mutterlauge vom essigsauren Natron, sowie der Umstand, dass das Natronsalz der flüchtigen Säuren beim Eindampfen sich jedesmal vom Neuem bräunte, wies auf das Vorhandensein einer noch anderweitigen, flüchtigen, aber in Form ihres Natronsalzes leicht zersetzbaren Säure hin. Auf die Isolirung dieser Säure musste zunächst, falls nach Propionsäure gesucht werden sollte, Verzicht geleistet werden; ja man musste geradezu auf die Zerstörung dieses Natronsalzes durch Hitze bedacht sein. da propionsaures Natron durch Schmelzen nicht oder doch nur sehr wenig verändert wird. Demgemäss wurde die alkoholische Mutterlauge vom essigsauren Natron zur Trockne gebracht und geschmolzen. Dies erfolgte unter Aufblähen und starker Verkohlung. Man zog die Schmelze mit Wasser aus, verdampfte, schmolz den Rückstand und wiederholte das Schmelzen schliesslich zum dritten Mal. Das erstarrte Salz stellte eine fast farblose, strahlig krystallinische Masse dar.

Um etwa darin vorhandene Propionsäure zu isoliren, wurde das fein gepulverte Salz zunächst mit etwa 20 Gewichtstheilen absoluten Alkohols ausgekocht. Der in Lösung gegangene Theil α) des Salzes hätte nach dem relativen Löslichkeitsvermögen von propionsaurem und essigsaurem Natron vorzugsweise Propionsäure, der ungelöste Theil β) vorzugsweise Essigsäure enthalten müssen.

Vf. machte nun den Versuch aus dem im Alkohole gelösten Theile α das für die Propionsäure charakteristische basische Bleisalz zu erhalten. Dies misslang jedoch, so dass bestimmt behauptet werden kann, es war keine Propionsäure vorhanden. Als man die fragliche Säure dagegen schliesslich wieder in Silbersalz verwandelte, hatte dasselbe die Zusammensetzung des essigs. Silbers. Auch das aus dem im Alkohol ungelöst gebliebenen Natronsalze β dargestellte Silbersalz hatte die Zusammensetzung des essigs. Silbers, nachdem in beiden Fällen kleine Mengen vorhandener Ameisensäure durch Kochen mit überschüssigem Silberoxyd zerstört waren.

Vf. kommt somit zu dem Schlusse, dass beim Behandeln von Bromaceton mit Silberoxyd unter den gegebenen Umständen ausser kleinen Mengen von Ameisensäure und Essigsäure, also den gewöhnlichen Oxydationsproducten des Acetons, andere flüchtige Fettsäuren nicht erhalten wurden. Vf. vermag vorderhand auch keine Rechenschaft über die Ursache des früher beobachteten Auftretens von propionsaurem Silber zu geben.

Der Umstand, dass aus 270 Grm. Aceton nur 18 Grm. trockenes Natronsalz erhalten wurden, stellte aber bei dieser Gelegenheit unzweifelhaft fest, dass bei der erwähnten Zersetzung des Acetons das Hauptproduct der Reaction seither unberücksichtigt geblieben. Die Versuche von Emmerling haben nun des Vfs. Bemühungen, dieses Hauptproduct zu isoliren, gekreuzt und auch wohl schon überholt. Dennoch theilt er Einiges mit, was er bei seinen eigenen Versuchen, das Hauptproduct zu isoliren, seither feststellen konnte.

Das Monochlor- und Monobromaceton werden bekanntlich von Manchen, so von L. Henry und auch von A. Emmerling, als die Haloidderivate des hypothetischen Brenztraubenalkohols angesprochen:

Brenztraubensäure.	Aldehyd?	Alkohol?	Chlorid, zugleich Monochloraceton.
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|
CO	CO	CO	CO
|	|	|	|
$CO \cdot OH$	COH	$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot Cl$

Bei Ersatz des Chlors im Monochloraceton durch die Hydroxylgruppe sollte somit der als Brenztraubenalkohol bezeichnete Körper entstehen. Vf. hat aber schon hervorgehoben, dass bei Einwirkung von Monobromaceton auf Silberoxyd zuerst Reduction desselben eintritt und dann erst die Bildung von Bromsilber stattfindet. Es ist somit nicht wahrscheinlich, dass ein einfacher Austausch von Brom gegen Hydroxyl stattfindet. Die Zersetzung ist dagegen am wahrscheinlichsten als nach folgender successiv verlaufender Gleichung sich abwickelnd anzunehmen:

$$C_3H_5BrO + O - HCl = C_3H_4O_3 ?$$

Die Zusammensetzung $C_3H_4O_3$ kommt aber unter Anderen auch dem hypothetischen Brenztraubensäurealdehyd zu. Dadurch wäre einerseits die durch Emmerling beobachtete Bildung einer nicht flüchtigen Säure, $C_{12}H_{16}O_8 = 4[C_3H_4O_2]$ leicht zu erklären; andererseits wäre es gewiss, dass der gebildete Brenztraubensäurealdehyd durch das überschüssige Silberoxyd rasch in Brenztraubensäure, und diese wahrscheinlich wieder rasch in jene, amorphe Salze bildenden, noch nicht näher bekannten Zerstörungsproducte der Brenztraubensäure umgewandelt würde, deren Vorhandensein das Auffinden eines Hauptreactionsproductes seither vereitelte.

Um die ganze Reaction glatter, einer reinen Hydroxylirung ähnlicher verlaufend zu machen, lag es nahe, ein anderes, weniger stark oxydirendes Oxyd in Anwendung zu bringen. Vf. hat aus dem Grunde frisch gefälltes und gut gewaschenes Quecksilberoxyd auf Bromaceton einwirken lassen. Leider vollzieht sich die Reaction erst bei der Temperatur des kochenden Wasserbades und hierbei findet Reduction Statt. Um die bei dieser Zersetzung aus ziemlich beträchtlichen Mengen Bromaceton erhaltenen Umsetzungsproducte auf das Vorhandensein von Brenztraubensäure, Brenztraubenaldehyd und Brenztraubenalkohol zu prüfen, behandelte er das Ganze mit reichlichen Mengen von Natriumamalgam, in der Erwartung, vorhandene Brenztraubensäure in die leichter nachweisbare Milchsäure, Brenztraubenaldehyd u. Brenztraubenalkohol in den leichter isolirbaren Isopropylglykol überzuführen. Es gelang aber leider weder das Vorhandensein von Milchsäure, noch die stattgefundene Bildung eines Glykols festzustellen. Das einzige positive Ergebniss der Untersuchung bestand darin, dass auch hier Essigsäure als Reactionsproduct nachgewiesen und in Form ihres Silbersalzes analysirt werden konnte.

Dieses Resultat entspricht also nicht dem Vorhandensein von Brenztraubensäure, Brenztraubenaldehyd oder Brenztraubenalkohol unter den Zersetzungsproducten des Bromacetons. Die Auffindung des eigentlichen Reactionsproductes bleibt somit der Zukunft überlassen. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **68**. 437.)

V. Meyer und **J. Locher**, Untersuchungen über die *Constitution der Nitrolsäuren*. Die Bildung einer Nitrolsäure ist ein so charakteristischer Vorgang, dass derselbe im Reagensrohre in wenig Augenblicken beobachtet und durch alle seine Stadien verfolgt werden kann. Löst man z. B. im Reagensrohre nur einen Tropfen Nitroäthan in wässerigem Kali, fügt Kaliumnitritlösung und dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, so tritt die so charakteristische blutrothe Färbung auf, die bei weiterem Säurezusatze verschwindet, und die Flüssigkeit giebt, mit Aether geschüttelt, ein Extract, welches, auf eine flache Uhrschale gegossen, diese in wenigen Secunden mit einer prachtvollen eisblumenähnlichen Krystallisation bedeckt. Genau das gleiche Verhalten zeigt das *normale Nitropropan*. Dagegen verhält sich das *Pseudonitropropan* ganz verschieden; bei gleicher Behandlung giebt es durchaus keine rothe, sondern eine tief blaue Färbung; schüttelt man dann mit Aether u. lässt auf einer Uhrschale verdunsten, so hinterlässt der Aether keine Spur einer Nitrolsäure, sondern nur eine kaum sichtbare Menge eines weissen Anfluges. Dagegen bemerkt man in der sauren wässerigen Flüssigkeit die Abscheidung reichlicher Mengen eines weissen festen Körpers, welcher das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Pseudonitropropan

darstellt. Dieser Körper hat mit den Nitrolsäuren durchaus Nichts gemein. Er löst sich gar nicht in Wasser und nur spurenweise in Aether. Vor Allem aber gehen ihm alle sauren Eigenschaften ab.

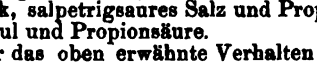
Vf. beschreibt nun die Darstellung der *Propylnitrolsäure* aus normalem Nitropropan nach der Gleichung

$$C_3H_7NO_2 + HNO_2 = H_2O + C_3H_6O_2O_3.$$

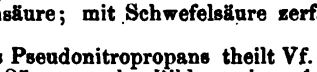
Sie bildet schwach lichtgelbe, in Wasser, Alkohol, Aether sehr lösliche Prismen, die leicht von beträchtlicher Grösse erhalten werden können und dann, ähnlich dem Uranglase, eine bläuliche Fluorescenz zeigen, die auch der Aethylnitrolsäure eigenthümlich ist. In Aetherdampf zerfliessen sie momentan. In ihren Reactionen gleicht diese Säure, wie in ihren äusseren Eigenschaften, ebenfalls der Aethylnitrolsäure. Mit Natriumamalgam bildet sie Ammoniak, salpetrigsaures Salz und Propionsäure; mit Schwefelsäure zerfällt sie glatt in Stickoxydul und Propionsäure.

Ueber das oben erwähnte Verhalten des Pseudonitropropans theilt Vf. vorläufig nur mit, dass die blaue Färbung durch salpetrige Säure von der Bildung eines eigenthümlichen Körpers herrührt, der im festen Zustande rein weiss, im flüssigen oder gelösten Zustande dagegen tief blau erscheint. Nähere Mittheilungen hierüber werden in Aussicht gestellt. (Ber. Chem. Ges. 7. 670.)

Cr. Brown und **E. A. Letts**, Ueber ein *Additionsproduct der Bromessigsäure mit Methylsulphid* und seine Abkömmlinge. Die genannten beiden Körper wirken leicht aufeinander ein, unter Entstehung einer sehr schön krystallisirten Verbindung, welche die Vff. *bromwasserstoffs. Methyl-Thetin* nennen. Die Analysen ergaben für diese Verbindung die Formel $C_4H_9SBrO_2$, so dass sie die dem bromwasserstoffs. Betaïn analoge Verbindung darstellt.



Bromwasserstoffs. Methylthetin.



Bromwasserstoffs. Betaïn.

Ausser diesem Körper wurden noch andere Verbindungen untersucht, so das Platinsalz, das Goldchlorid- und Bromidsalz und ferner die Verbindungen, die bei der Einwirkung des bromwasserstoffsauren Salzes auf Quecksilber-, Kupfer- und Bleioxyd, auf Ammoniak und Natriumalkoholat entstehen; correspondirende Additionsproducte wurden auch mit Aethylsulphid erhalten, allein da das bromwasserstoffsaure Salz des Aethylthetins im höchsten Grade zerfliesslich ist, haben die Vff. sich vorzugsweise mit den Abkömmlingen des Methylthetins beschäftigt.

Jodessigsäureäther bildet mit Methylsulphid kein Additionsproduct; die Reaction verläuft hier anders, insofern Jod und Trimethylsulphinjodid erzeugt werden. (Ber. Chem. Ges. 7. 695.)

E. Erlenmeyer, O. Sigel u. **L. Belli**, Ueber die *Oxydation von Buttersäure, Capronsäure, Bernsteinsäure* und *Oxalsäure* durch Salpetersäure. Normalbuttersäure wird, wie Dessaignes angegeben, durch Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydirt; Normalcapronsäure giebt Bernsteinsäure und Essigsäure. In beiden Fällen wird keine Spur von Oxalsäure gebildet. Bernsteinsäure selbst wird, wie Oxalsäure, verhältnissmässig leicht schon durch verdünnte Salpetersäure, ohne fassbare Zwischenproducte zu bilden, vollständig in Kohlensäure und Wasser übergeführt. Aus diesem Grunde muss die Oxydation der beiden fetten Säuren unter ganz besonderen Bedingungen vorgenommen werden, wenn man die Bildung der Bernsteinsäure constatiren will. (Ber. Chem. Ges. 7. 696.)

E. Erlenmeyer und **O. Sigel**. Ueber *Amidocaprylsäure* u. *Hydroxycaprylsäure*. Die erstere Säure, schon im J. 1859 von Erlenmeyer und A. Schöffer durch Reaction von Oenantholammoniak, Blausäure u. Salzsäure erhalten, wurde jetzt von den Vff. von Neuem in grösserer Menge und in reinem Zustande dargestellt. Die zweite Säure bildet sich als Nebenproduct; man erhält sie in grösserer Menge durch Reaction von Oenanthol und absoluter Blausäure und Kochen des Productes mit Salzsäure. (Ber. Chem. Ges. 7. 697.)

E. Lippmann, Ueber *Aethyldiacetsäure*. Die von Mixter (C.-Bl. 1874. 389) angegebene Bildungsweise derselben ist schon im J. 1868 durch den Vf. (C.-Bl. 1869. 362) bekannt geworden. (Ber. Chem. Ges. 7. 694.)

J. Wislicenus, Ueber die *Abkömmlinge des Acetylessigesters*. Indem Vf. reinen Acetylessigester, $CH_3.CO.CH_2CO.OC_2H_5$, mit rectificirtem Benzol verdünnte und Natrium darauf einwirken liess, erhielt er eine Reaction fast ganz genau nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 + Na_2 = H_2 + 2\,CH_3.CO.CHNa.CO.OC_2H_5.$$

In den hierbei entstehenden *Natracetessigester* lässt sich für das Metallatom jeder nicht allzu unbeständige organische Rest, dessen Halogenverbindung zur Einwirkung gebracht wird, in äquivalenter Menge einfügen, wenn das Halogen überhaupt in austauschungsfähiger Weise gebunden ist. Die so ausgeführten Synthesen sind ganz glatte und liefern direct fast chemisch reine Producte der Formel $CH_3.CO.CHX.COOC_2H_5$, in welcher X einen

einwerthigen oder den äquivalent wirkenden Theil eines mehrwerthigen organischen Restes bezeichnet. Durch Jodkalium wurde Aethyl eingeführt unter Entstehung von *äthacetessigsaurem Aethyl*, $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$. Ganz ähnlich verläuft die Reaction mit Benzylchlorür, Benzoylchlorür, Monochloressigester etc. In den Producten dieser ersten Synthese lässt sich nun ein zweites Wasserstoffatom durch Natrium ersetzen, z. B. *Naträtacetessigester*, $CH_3.CO.C(C_2H_5)Na.CO.OC_2H_5$, und hierauf wirken dann organische Haloide in gleicher Weise ein, wie vorher. So lässt sich *Diäthacetessigsäureester*, $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2CO.OC_2H_5$, darstellen, sowie auch beliebige andere Producte, in denen zwei verschiedene organische Reste eingeführt sind, allgemein von der Formel $CH_3.CO.Cxy.COOC_2H_5$.

An diesen Untersuchungen haben sich folgende Chemiker betheiligt:

Conrad hat gezeigt, dass Acetessigester sich bei 3stündigem Erhitzen auf 230—250° direct in essigs. Aethyl und *Dehydracetsäure* spaltet:

$$4\,CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 = C_6H_8O_4 + 4\,CH_3.CO.OC_2H_5.$$

Conrad und **Goldenberg** studiren gemeinschaftlich die Einwirkung des *Kohlensäureanhydrides und Chlorkohlensäureesters auf Natracetessigsäureester*, wobei sich Natriumäthylcarbonat und Acetessigsäureester bilden.

Conrad hat ausserdem durch Einwirkung von Monochloressigester den *Acetobernsteinsäureester* dargestellt.

J. Bonné zersetzte Natracetessigester mit 1 Mol. Benzoylchlorür und erhielt *Benzoylacetessigsäureester*.

L. Ehrlich hat aus reinem Benzylchlorür und Natracetessigsäureester den *Benzylacetessigester* gewonnen und aus diesem durch Zersetzen mit Alkali das constant bei 235° siedende *Methyl-Phenäthyl-Keton*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$, dargestellt.

Rügheimer ist mit der Untersuchung des Einwirkungsproductes von Jod auf Natracetessigester beschäftigt, woraus wahrscheinlich *Diacetbernsteinsäureester* entsteht.

F. Zeidler studirt die Einwirkung des *Allyljodürs auf Natracetessigester*.

R. Saur stellt aus Naträthylacetessigester und Methyljodür den *Methyläthylacetessigester* dar.

C. Wolff versucht unter Anwendung von Aethylendibromür zu dem Doppelketon, $CH_3.CO.(CH_2)_4CO.CH_3$, zu gelangen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 683.)

J. Annaheim, Ueber *Oxysulphobenzid* und einige neue Derivate desselben: Phenoltrisulphosäure, Tetrachloroxysulphobenzid, Tetrabromoxysulphobenzid, Tetrajodoxysulphobenzid, Methyloxysulphobenzid, Dibrommethyloxysulphobenzid, Dinitromethyloxysulphobenzid, Diamidomethyloxysulphobenzid, Aethyloxysulphobenzid, Dibromäthyloxysulphobenzid, Dinitroäthyloxysulphobenzid, Diamidoäthyloxysulphobenzid, Amyloxysulphobenzid, Dibromamyloxysulphobenzid, Dinitroamyloxysulphobenzid. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 28; C.-Bl. 1874. 69.)

Musculus, Ueber *lösliche Stärke*. (C. r. **78**. 1413.)

W. H. Perkin, Ueber die Einwirkung von *Brom auf Alizarin*. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 401; C.-Bl. 1873. 599.)

A. Béchamp, Zur Geschichte des *Caseïns und Albumins*. (C. r. **78**. 1575.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Rob. Sachsse u. **Walter Kormann**, Ueber die *Entstehung von Asparagin in keimenden Erbsen*, nebst einigen Versuchen zur Bestimmung stickstoffhaltiger Körper in denselben. Die Vff. haben ein früher von Sachsse (C.-Bl. 1872. 761) angegebenes Verfahren benutzt, um die in keimenden Erbsen sich bildenden Asparaginmengen quantitativ zu bestimmen. Es wurden zwei Versuchsreihen angestellt; bei der einen entwickelten sich die Keimpflänzchen im Dunkeln, bei der anderen im diffusen Lichte. Die Perioden waren in jeder Reihe 6, 10, 15 u. 24 Tage. Die erhaltenen Resultate lassen einen Einfluss des Lichtes auf die Bildung oder das Verschwinden des Asparagins nicht erkennen. Die absolute Menge des während der Keimung der Erbse sich bildenden Asparagins ist dieselbe, mag die Keimpflanze im diffusen Lichte oder in der Dunkelheit sich entwickeln. Da aber im ersteren Falle nach der Keimung ein höheres Gewicht an Trockensubstanz bleibt, als im letzteren, so folgt, dass procentisch etiolirte Keimpflanzen an Asparagin reicher sind, als grüne.

Hieran schliessen die Vff. noch einige weitere Mittheilungen. Will man überhaupt bestimmen, welche stickstoffhaltigen Bestandtheile der Samen bei der Keimung löslich und somit disponibel werden, so muss man vor Allem klare Extracte sich verschaffen, bei deren Herstellung indess alle künstlichen Mittel, die nicht in der Natur vorkommen, vermieden werden müssen, weil man sonst ein ganz falsches Bild von den in dem Keimlinge löslichen Bestandtheilen erhalten würde. Diese Bedingung bietet eine Schwierigkeit, weil es eine bare Unmöglichkeit ist, aus fein zerriebenen gekeimten Samen ohne Anwendung von Hitze oder Zusatz gewisser Salze schnell ein wasserklares Extract zu erhalten. Indess haben die Vff. in der Kohlensäure schliesslich das passende Mittel gefunden. Leitet man in eine Flüssigkeit, die man durch Uebergiessen von 10—12 Grm. Erbsenbrei mit 200 C.-C. Wasser

erhalten hat, längere Zeit einen lebhaften Strom gewaschener Kohlensäure ein, so wird die Flüssigkeit, die vorher kaum filtrirbar war, nunmehr auch kalt, noch schneller, wenn sie heiss ist, leicht zu filtriren, und giebt ein wasserklares Filtrat. Die Vff. sehen in der Kohlensäure ein normales Hülfsmittel, in der Meinung, dass ähnliche Vorgänge, wie sie hier künstlich durch Einleiten von Kohlensäure hervorgebracht werden, auch normal in der Pflanze stattfinden müssen, weil bei der Keimung sich fortwährend Kohlensäure entwickelt, also sich auch im Zellsafte auflösen muss. Von dem Filtrate dampft man einen aliquoten Theil ein, trocknet und wägt den Rückstand. Vff. fanden so, dass von aufgequollenen noch nicht gekeimten Erbsen ungefähr der fünfte Theil in kaltem kohlensäurehaltigen Wasser löslich ist. Ein anderer Theil des Filtrates wird gekocht, wobei Eiweiss in Flocken niederfällt. Dasselbe, gesammelt und gewogen, betrug in ungekeimten Erbsen etwa 2,5 p. c. der angewandten lufttrocknen Substanz. Es enthielt 14,45 p. c. Stickstoff. In dem Filtrate des Eiweisses sind indess immer noch stickstoffhaltige Substanzen gelöst, wie man sich durch Verbrennen des eingedampften Filtrates mit Natronkalk überzeugen kann. Die Menge dieses löslichen Stickstoffes fanden die Vff., ausgedrückt in Procenten der angewandten lufttrocknen Erbsensubstanz, im Mittel mehrerer Versuche zu 0,6 p. c. Da lufttrockne Erbsen etwa 3,5 p. c. Stickstoff enthalten, so kann man also auch sagen, dass etwa der 5. bis 6. Theil des ganzen in ihnen enthaltenen Stickstoffes in dieser löslichen Form vorhanden ist. Die Vff. haben nun versucht, die Frage, ob diese Stickstoffverbindungen zur Klasse von Eiweisskörpern oder zu der von Amiden etwa gehören, dadurch zu entscheiden, dass sie salpetrige Säure darauf einwirken liessen, und beschreiben einen Apparat, welcher gestattet, die fraglichen Substanzen mit einer kalt gehaltenen Lösung von salpetriger Säure bei Ausschluss von Luft zusammenzubringen und den sich hierbei entwickelnden Stickstoff zu messen. Wir unterlassen indess die Beschreibung desselben, da wir nach mündlichen Mittheilungen der Vff. wissen, dass sie bereits das ganze Verfahren wesentlich umgestaltet haben. Bei dem neuen Verfahren, welches in kurzer Zeit ebenfalls in den landwirthschaftl. Versuchsstationen mitgetheilt werden wird, wenden die Vff. statt einer wässerigen Lösung von salpetriger Säure das käufliche salpetrigsaure Kali an, u. hierdurch, ebenso wie durch Vereinfachung des Apparates, wird die Ausführung bedeutend einfacher, sicherer und weniger zeitraubend. Die Vff. fanden, wie wir in unserem Referate fortfahrend noch bemerken, in allen Fällen eine Entwickelung von gasförmigem Stickstoffe, wenn sie die löslichen Stickstoffverbindungen mit salpetriger Säure zusammenbrachten. Sie schliessen hieraus auf die Anwesenheit eines Amides in ungekeimten Erbsen, indem sie darauf hinweisen, dass bereits Ritthausen ein solches in den Wicken aufgefunden habe. (Landw. Versuchsstat. **17**. 88.)

H. Hager, Ueber *Dextrin* und *die trockenen narkotischen Extracte* der deutschen Reichspharmakopöe. Es ist von mehreren Seiten darüber geklagt worden, dass die trockenen narkotischen Extracte nach Vorschrift der Pharmakopöe mit Dextrin gemischt sich sehr hygroskopisch erweisen, während dieselben Mischungen von Behrens (Apotheker in Lausanne), welcher das Dextrin als Vehikel für die trockenen narkotischen Extracte zuerst empfahl, und von vielen anderen Apothekern, als kaum oder nicht hygroskopisch gerühmt wurden. Diese sich widersprechenden Angaben haben ihren Grund in der Art des Dextrins. Das käufliche Dextrin, welches meist noch mehrere Procente lösliches und unverändertes Stärkemehl enthält, sowie das gereinigte (mit Weingeist gefällte) Dextrin, welches meist auch noch einige Procent lösliches Stärkemehl enthält, gaben trocken bleibende Extractpulver. Das Dextrin, welches nach der vom Vf. in seinem Commentar (1. 566) gegebenen Vorschrift bereitet hat, enthält 1,5 bis 2 p. C. Stärkezucker. Das Dextrin, wie man es unter einer allgemein üblichen Auffassung der von der Pharmakopöe gegebenen Vorschrift mit aller Accuratesse zu bereiten pflegt, enthält 5—10 p. c. Stärkezucker, weil die Pharmakopöe 2,6 mal mehr Oxalsäure mit dem Stärkemehl in Contact bringen lässt als Vfs. Vorschrift. Ein solches Dextrin wird mit Extractpulvern stets hygroskopische Mischungen geben. Ein reines Dextrin lässt sich nach der üblichen Auffassung der Vorschrift der Pharmakopöe nicht darstellen, umsoweniger, als bei der Darstellung gegen das Ende der Dextrinbildung die Zuckerbildung schon Platz gegriffen hat. Das passendste Vehikel für trockene narkotische Extracte ist dasjenige Dextrin, welches mindestens noch 10 p. c. lösliches Stärkemehl enthält. Es hüllt das Extract gut ein, so dass man nicht sagen kann, es gebe ein hygroskopisches Extractpulver. Während der Dextrinbereitung ist der Zeitpunkt, wo noch nicht alles gebildete lösliche Stärkemehl in Dextrin umgesetzt ist, vorhanden, wenn die trübe Flüssigkeit mit verdünnter Jodlösung (Jodwasser) noch eine deutlich violette Farbenreaction giebt. (Eine blaue Farbenreaction zeigt unverändertes Stärkemehl an.) Dann stumpfe man sofort die heisse Flüssigkeit mit reinem Kalkcarbonat ab, verdünne mit heissem Wasser lasse absetzen und filtrire etc. Ein solches lösliches Stärkemehl enthaltendes Dextrin ist übrigens bei genauerer Erwägung des Wortlautes der Vorschrift der Pharmakopöe keineswegs ein nicht vorschriftmässiges. Die Vorschrift sagt nämlich, dass die Erhitzung des Stärkemehles im Wasserbade so lange geschehen solle, als durch Jodlösung unverändertes Stärkemehl angezeigt wird, es muss aber lösliches Stärkemehl, die Uebergangsform des

Stärkemehles in Dextrin, immer unter den Begriff des veränderten Stäremehles gestellt werden. Ferner fordert die Vorschrift, dass das in Wasser gelöste Dextrin durch Jodtinctur nicht blau gefärbt werden dürfe. Die blaue Farbenreaction deutet aber nur auf unveränderte Stärke, denn die (in Wasser) lösliche Stärke giebt mit Jod eine violette Färbung. Hätte die Vorschrift die Abwesenheit von löslichem Stärkemehl beabsichtigt, so hätte sie sagen müssen: Dextrin in Wasser gelöst darf sich auf Zusatz von wenig Jodtinctur weder blau noch violet färben. (Pharm. C.-H. **15**. 130.)

G. C. Wittstein, Ueber die quantitative *Bestimmung des Cyankaliums in Silberbädern*. Um festzustellen, ob gebrauchtes Silberbad noch neue Mengen Silber aufzunehmen im Stande sei, wurde dem Vf. die Aufgabe gestellt, das Cyankalium des Bades zu bestimmen. Er erreichte den Zweck dadurch, dass er das Cyankalium in essigs. Kali verwandelte, letzteres aus der eingetrockneten Masse durch absoluten Weingeist extrahirte, durch Salzsäure in Chlorkalium überführte und dieses dann auf Cyankalium berechnete. Dabei bespricht Vf. mehrere Punkte, ohne deren Berücksichtigung erhebliche Irrthümer begangen werden können. 1. Für den wiederholten Gebrauch einer solchen Flüssigkeit zur galvanischen Versilberung ist es eigentlich nur von Interesse zu erfahren, wie viel freies Cyankalium dieselbe enthält, weil nur darnach die Quantität des noch aufzunehmenden Silbers bemessen werden kann, — nicht aber, wie viel Cyansilberkalium noch vorhandenes Cyankalium. Da jedoch nach dem obigen Verfahren auch das letztere mit in die Bestimmung hineingezogen, resp. schliesslich ebenfalls als Chlorkalium erhalten wird, so bedarf dasselbe einer besonderen Bestimmung, welche indess keine Schwierigkeit hat, indem nur das demselben entsprechende Silber ermittelt zu werden braucht, um daraus auf Grund der bekannten Formel KCy + AgCy das Cyankalium und das ihm entsprechende Chlorkalium zu berechnen. 2. Eine zweite Correction erwächst aus der (steten) Anwesenheit des kohlens. Kalis im Silberbade; seine Bestimmung unterliegt gleichfalls keiner Schwierigkeit; denn durch Chlorcalcium setzt es sich um in Chlorkalium und kohlensauren Kalk, dessen Gewicht auf kohlensaures Kali und auf Chlorkalium berechnet wird. 3. Nach Abzug des aus dem Cyansilberkalium und aus dem kohlensauren Kali entstandenen Chlorkaliums von dem (zuerst erhaltenen) Gesammtchlorkalium bleibt noch eine dritte Correction übrig.

Das den Namen „geschmolzenes Cyankalium" führende und zur galvanischen Versilberung ausschliesslich angewandte Salz, welches durch Erhitzen gleicher Aequivalente gelben Cyaneisenkaliums und kohlensauren Kalis dargestellt wird, enthält bekanntlich ausser dem Cyankalium noch eine bedeutende Menge cyansauren Kalis, die nach früher vom Vf. angestellten (in seiner Präparatenkunde 4. Aufl. S. 1146 angeführten) Bestimmungen auf 7 Aeq. Cyankalium 3 Aeq. beträgt. Dieses cyansaure Kali geht durch die Einwirkung der Essigsäure natürlich ebenfalls in essigsaures Kali und durch die Salzsäure in Chlorkalium über, ist daher in dem Reste des Chlorkaliums mit enthalten und muss ebenfalls abgezogen werden.

Um es nochmals zu wiederholen: das Verfahren liefert das Chlorkalium aus vier verschiedenen Quellen: 1. aus dem frei vorhandenen Cyankalium; 2. aus dem Cyankalium des Doppelsalzes KCy + AgCy; 3. aus dem kohlens. Kali; 4. aus dem cyansauren Kali. Die Producte der zweiten, dritten und vierten Quelle müssen also erst von dem gesammten Chlorkalium abgezogen werden, bevor aus dem Reste das Gewicht des freien Cyankaliums durch Rechnung gefunden werden kann.

Zur Ausführung übergehend knüpft Vf. gleich an einen vorliegenden Fall als practisches Beispiel an:

a. *Gesammt-Bestimmung des Kaliums im freien Cyankalium, im gebundenen Cyankalium, im kohlensauren Kali und im cyansauren Kali.* 20 C.-C. des Silberbades werden in einer Porzellanschale mit 10 C.-C. einer 20procentigen Essigsäure vermischt, die Mischung bei mässiger Wärme eingetrocknet, der trockene, nunmehr röthliche Rückstand in ein Fläschchen gebracht, mit absolutem Weingeist übergossen, das Glas verschlossen, in gewöhnliche Temperatur gestellt, binnen 24 Stunden fleissig umgeschüttelt, hierauf filtrirt, der ungelöste Antheil mit absolutem Weingeist gewaschen, sämmtliche Flüssigkeiten bis fast zur Trockne verdunstet, mit 5 C.-C. Salzsäure von 1,120 spec. Gewicht versetzt, vollständig eingetrocknet und gewogen. Das nunmehrige Chlorkalium wog 1,125 Grm.

b. *Bestimmung des Kaliums im gebundenen Cyankalium.* 20 C.-C. des Silberbades gaben durch Fällen mit Schwefelammonium, Absetzenlassen bei Luftabschluss, Sammeln des schwarzen Niederschlages auf einem gewogenen Filter, Auswaschen, Trocknen bei 100° und Wägen 0,470 Grm. Schwefelsilber (Ag^{2}S), worin 0,409 Grm. Silber. Diese entsprechen 0,508 Cyansilber, 0,247 Cyankalium und 0,283 Chlorkalium.*

---

*Um aus dergleichen Bädern das Silber wieder zu gewinnen, schlägt man, da Kupfer und Eisen dabei gelöst bleiben, am besten denselben Weg ein, nur mit dem Unterschiede, statt des Schwefelammoniums die billigere Schwefelleber anzuwenden. Auf 1 Gewichtstheil Silber bedarf man ungefähr ebenso viel Schwefelleber. Soll das gewonnene Schwefelsilber wieder zur galva-

c. *Bestimmung des Kaliums im kohlensauren Kali.* 20 C.-C. des Silberbades gaben durch Fällen mit Chlorcalcium, Sammeln des krystallinisch gewordenen Niederschlages, * Trocknen und Wägen 0,094 Grm. kohlensauren Kalk, welche 0,129 kohlensaurem Kali und 0,140 Chlorkalium entsprechen.

d. *Bestimmung des Kaliums im cyansauren Kali.* Nach Abzug der in b. erhaltenen 0.283 und der in c. erhaltenen 0,140 Grm. Chlorkalium von den in a. erhaltenen 1,125 Grm. bleiben 0,702 Grm. Chlorkalium übrig, welche das freie Cyankalium und das cyansaure Kali repräsentiren. Da diese beiden letztgenannten Salze im geschmolzenen Cyankalium nach dem der Formel $7KCy + 3(KO + CyO)$ entsprechenden Verhältnisse enthalten sind, so gehören von jenen 0,702 Grm. Chlorkalium 0,491 dem Cyankalium (dem freien Cyankalium des Bades) und 0,211 dem cyansauren Kali (0,229 Grm.) an. Da nun 0,491 Chlorkalium 0,428 Cyankalium entsprechen, so enthalten 20 C.-C. des Bades nicht mehr als diese 0,428 Grm. freies, d. i. zur Aufnahme neuer Silbermengen fähiges Cyankalium.

Das in Untersuchung genommene Silberbad enthielt mithin per Liter:

21,400 Grm. freies Cyankalium,
12,350 „ an Cyansilber gebundenes Cyankalium,
25,400 „ Cyansilber (= 20,450 Silber),
11,450 „ cyansaures Kali,
6,150 „ kohlensaures Kali.

Der Methode anhaftende Fehler sind: 1. dass das Silber nicht vollständig unlöslich wird, sondern etwas davon bis in das Chlorkalium gelangt, jedoch so wenig, dass es durch Schwefelammonium sich nur durch eine bräunliche Färbung, übrigens auch deutlich durch den Geschmack des erhaltenen Salzes zu erkennen giebt; 2. dass das Chlorkalium selbst in absolutem Weingeiste spurweise löslich ist, mithin ein kleiner Theil des im Bade schon ursprünglich vorhandenen Chlorkaliums mit in das Extractionsmittel gelangt. (Polyt. J. 212. 137.)

Leop. Weiss, Beiträge zur *quantitativen Bestimmung des Zuckers* auf optischem Wege. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Die Drehungswinkel für gelbes Natronlicht und für Teinte de passage verhalten sich wie 100 zu 104,9. Um die Werthe, welche man beim Ablesen mit rothem Glase erhält, auf solche für Natronlicht zu reduciren, kann man sich keines ein für allemal feststehenden Reductionsfactors bedienen, da verschiedene Gläser verschiedene Werthe geben können. Für das vom Vf. angewendete rothe Glas war das Verhältniss 25,5 : 30. Das Entfärben des Urins behufs der optischen Zuckerbestimmung kann und muss vermieden werden. Für das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers findet Vf. 66,064°. Dieser Werth liegt zwischen dem von Clerget angegebenen und dem der aus Pouillet, Schlösing, Barreswille und Duboscq zusammengesetzten Commission. (Wien. Anz. 1874. 93.)

S. Setschenow, Ueber die *Absorptiometrie* in ihrer Anwendung auf die Zustände der Kohlensäure im Blute. Des Vfs. Absorptiometer ist nach dem Typus des Lothar Meyer'schen construirt und unterscheidet sich von diesem wie von dem Fernet'schen nur in wenigen Punkten. Die ersten Versuche, welche als Controle des Apparates betrachtet wurden, zeigten, dass für CO_2 und H_2O innerhalb der Druckhöhen von 720—790 Mm. das Henry-Dalton'sche Gesetz absolut gültig sei, desgleichen für CO_2 und Kochsalzlösung. Das zur Verwendung gekommene Flüssigkeitsvolum betrug in diesen wie in allen folgenden Versuchen zwischen 320 und 380 C.-C.; die Druckhöhen schwankten von 640—900 Mm. Hg, Flüssigkeit u. Gas hatten in fast allen Experimenten eine Temperatur von 15,2° C. In dem ersten Theil seiner Arbeit sucht der Vf. den Nachweis zu liefern, dass die totalen Mengen der von einer Natriumcarbonat-Lösung absorbirten CO_2 (abgesehen von der Temperatur) sowohl von der Concentration der Lösung im Sinne der Dicarbonatbildung als von dem Flüssigkeitsvol. u. dem Lösungscoëfficienten für CO_2 abhängen. Der Vf. wandte einmal eine Lösung von 0,141 Na_2CO_3 in 100,0 H_2O und andererseits eine halb so starke Lösung an. Die für beide Lösungen unter sonst gleichen Umständen gefundenen Absorptionsgrössen differirten stets um eine constante Grösse, welche so viel betrug, als nöthig war, um in der concentrirten Lösung den Ueberschuss von Carbonat in Dicarbonat zu verwandeln. Von dem Fernet'schen Gesetze, welches verlangt, dass die Differenzen zwischen den aufge-

---

nischen Versilberung oder zu anderen Zwecken, wo ein kleiner Gehalt an schwefelsaurem Silber nicht schadet, dienen, so löst man es direct in Salpetersäure, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und verdunstet zur Trockne. Wünscht man dagegen reines Silber oder reines Nitrat zu erhalten, so wird der Schwefel vorher durch starkes Erhitzen im offenen Tiegel ausgetrieben.

*Beim Krystallinischwerden des präcipitirten kohlensauren Kalkes hängt sich bekanntlich ein Theil desselben gemeiniglich fest an die Glaswand. Dieser Uebelstand ist dem Vf. indessen bei der obigen Bestimmung nicht begegnet, weshalb es auch sehr leicht gelang, den Niederschlag vollständig auf das Filter zu bringen.

nommenen Kohlensäuremengen und die zwischen den entsprechenden Druckhöhen einander proportional sind, fand der Vf. bedeutende Abweichungen. Denn die Quotienten aus jenen Differenzen (Q) blieben nicht constant, sondern nahmen mit dem Drucke zu. Diese Abweichungen sind nach dem Vf. durch die Unterschiede in der Concentration der von ihm und von Fernet gebrauchten Flüssigkeiten bedingt. In einer diluirten Lösung soll die Bildung des Dicarbonates langsamer vor sich gehen als in einer concentrirten, weil in jener das Lösungsmittel, das Wasser, eine relativ stärkere Anziehung auf die CO_2 ausübe. Daher in verdünnten Lösungen, wie denen des Vf., Q deutlicher allmälig anwachse als in den Versuchen von Fernet, welcher Schwankungen von Q als Beobachtungsfehler betrachtete. Mit dem CO_2-Druck steigen die chemischen Absorptionsgrössen, bis alles Carbonat in Dicarbonat verwandelt ist. Dann wird die weitere Aufnahme der CO_2 nur noch auf physikalischem Wege vermittelt, Q wird nun plötzlich kleiner. Zwei Versuche des Vfs. demonstriren dieses plötzliche Sinken des Absorptionscoefficienten. Die Vertheilung der CO_2 in wässrigen Lösungen von Na_2CO_3 zwischen Salz und Wasser hängt also sowohl von dem CO_2-Druck als von der Concentration der Lösung ab

Wie diese Erfahrungen sich für die Erkenntniss der Zustände der Kohlensäure im Blute verwerthen lassen, untersucht Vf. im zweiten Theile seiner Arbeit. Die Angabe von Zuntz, dass mit steigendem Partialdruck der CO_2 der vom Blute chemisch aufgenommene Theil des Gases mit dem Drucke zunimmt, wird von dem Vf. nach Analogie seiner Versuche mit ganz schwachen Na-Carbonatlösungen erklärt. Speciell stellt das normale Serum eine schwache alkalische Flüssigkeit dar, welche also hauptsächlich frei gelöste CO_2 enthalte, gebundene nur in geringer Menge. Vergleichende absorptiometrische Versuche mit Lösungen von Blutkörperchen und Hämoglobinlösungen ergaben für beide in gleicher Weise ein Anwachsen der chemisch absorbirten CO_2-Mengen mit dem Drucke, so dass das Hämoglobin als derjenige Körper zu betrachten ist, an welchen die CO_2 der Blutzellen gebunden ist. Da aber merkwürdigerweise mit der Concentration der Lösungen der Absorptionscoefficient zunahm, so schliesst der Vf., dass die Bindung von CO_2 durch Hämoglobin zugleich mit einer Zersetzung des letzteren verbunden sei, durch welche neue Affinitäten zu CO_2 frei würden. In der That hat Vf. sich überzeugt, dass die Zersetzung des Hämoglobins, an der Farbenveränderung des Blutes erkannt, vom CO_2-Druck abhängig ist (welche Zersetzung durch Evacuation übrigens wieder rückgängig gemacht werden kann), und dass zersetztes Hämoglobin eine bei Weitem grössere chemische Absorptionsgrösse zeigt, als unzersetztes. Einfach defibrinirtes Blut bindet chemisch bei einmaliger Drucksteigerung sehr viel mehr CO_2, als unter gleichen Umständen mit Wasser oder Aether etc. behandeltes Blut, während weiterhin die absorbirten Gasmengen einander fast gleich werden. Was also das gelöste Blut vom normalen (defibrinirten) unterscheidet, beruht nach dem Vf. auf zweierlei einander mehr oder minder compensirenden Umständen: auf einer Verminderung der chemischen Absorptionsgrösse in Folge der Verringerung der Concentration durch die Lösung und auf einer Vermehrung der ersteren in Folge der zunehmenden Zersetzung des Hämoglobins. Aus allem dem folge, dass die CO_2 der Blutkörperchen an das Hämoglobin und zwar sehr locker, gleichsam wie ein in Flüssigkeit gelöstes Gas gebunden sei. Bei der Lungenathmung geschähe demgemäss die CO_2-Ausscheidung sowohl aus dem Serum als aus den Blutkörperchen auf dem Wege der Diffusion.

Endlich beschäftigt sich der Vf. mit der Frage, ob es vielleicht, wie schon Donders vermuthete, das Paraglobulin sei, welches im Serum die CO_2 chemisch binde. Versuche, welche mit paraglobulinhaltigem und durch CO_2 von diesem Körper befreitem verdünnten Serum ausgeführt wurden, gaben nicht constante Resultate, indem das eine bald eine kleinere, bald eine grössere chemische Absorptionsgrösse zeigte als das andere. Die Verdünnung des Serums in diesen Versuchen brachte eine Complication, deren Bedeutung, wie directe Versuche zu zeigen scheinen, darin beruht, dass mit dem Ausfallen des Paraglobulins neue chemische Affinitäten zu CO_2 auftreten. Alle Versuchsresultate lassen sich daher durch die Annahme erklären, dass das Serum zweierlei CO chemisch bindende Körper enthalte, von denen der eine durch CO_2 nicht verändert, der andere wie Hämoglobin gespalten werde, indem neue chemische Affinitäten auftreten. Eines dieser Spaltungsproducte, mit chemischen Affinitäten begabt, könnte Paraglobulin sein. (Pflüger's Arch. 8. 1; Medic. C.-Bl. 1874. 325.)

8. Technische Chemie.

E. Richters und **G. Juncker**, Die fabrikmässige Gewinnung des *Bleichkalkes* und die neueste Veröffentlichung darüber. (Pol. J. **212**. 339.)

Ferd. Fischer, Ueber *Kesselstein und Kesselspeisewasser*. (Pol. J. **212**. 208.)

R. Böttger, Ueber das *Verhalten der Infusorienerde (Kieselguhr) zu Anilinfarbstoffen*. Die sogen. Infusorienerde zeigt ein merkwürdiges Verhalten zu Anilinfarbstoffen. Schüttelt man nämlich eine alkoholische Lösung irgend einer Anilinfarbe mit einer hinreichenden Quantität Kieselguhr, versetzt das Gemisch hierauf mit etwas Wasser und bringt das Ganze auf ein Papierfilter, so sieht man die Flüssigkeit vom Filter völlig ungefärbt abfliessen,

während das Pigment von dem Kieselguhr festgehalten wird. Dieses Verhalten des Kieselguhrs dürfte vielleicht eine praktische Verwendung zulassen. (Jahresb. d. phys. Ver. zu Frankf. a. M. 1872/73. 24.)

P. Tunner, *Aphorismen aus der Eisenhüttenkunde:* Physikalische und chemische Veränderungen des festen Eisens; Graueisendarstellung; Wirkung des Mangans; Phosphorentfernung; directe Darstellung des Eisens in Amerika. (B.- u. Hüttenm.-Z. **33.** 193.)

F. A. Thum, *Gas-Generator.* Es ist bekanntlich schwer, in den gewöhnlichen Generatoren aus Brennstoffen geringerer Quantität ein für metallurgische Zwecke brauchbares Heizgas zu erzeugen; selbst bei Anwendung des Siemens'schen Regeneratoren-Systemes ist man auf gute Kohlen angewiesen. Der wesentliche Grund hierfür liegt erstens in dem jenen Brennstoffen chemisch und mechanisch beigemengten Wasser, welches in Dampfform mit in das Gas übergeht und seinen Heizeffect herabdrückt, sowie zweitens in der Schwierigkeit der Entfernung ihres durchschnittlich hohen Aschengehaltes während des Verbrennungsprocesses. Der von dem Vf. construirte Ofen strebt eine Verbesserung nach beiden Richtungen hin an. Er hat zwei nebeneinander liegende Schächte, die abwechselnd mit Brennmaterial beschickt werden. Nach jedem Aufgeben wird eine zwischen beiden Schächten angebrachte Klappe umgeschlagen und dadurch die Gase des zuletzt chargirten Schachtes gezwungen, durch die Feuersäule des gegenüberliegenden hindurch zu gehen, ehe sie den Gasabzugscanal erreichen. Hierbei werden Wasser u. Kohlensäure in Wasserstoff und Kohlenoxyd reducirt, und man erhält ein trocknes Gas von constant hohem Heizeffecte. Zur Entfernung der Asche und Schlacken dienen besondere Thüren in der Front beider Schächte, durch welche sich mit Leichtigkeit innerhalb weniger Minuten nöthigen Falls der ganze Inhalt derselben herausziehen lässt. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33.** 180.)

Untersuchungen über Fettbildung im Thierkörper,

von

H. Weiske und E. Wildt.

Nachdem man die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass das Fett der Nahrung in den meisten Fällen nicht ausreicht, um den Fettansatz im Thierkörper zu erklären, dass vielmehr ein nicht unerheblicher Theil desselben unbedingt erst innerhalb des Organismus gebildet worden sein muss, lag die Frage nahe, welche Bestandtheile der Nahrung es wohl sein möchten, aus denen das Fett des Thierkörpers entstünde. Zuerst lauteten die Urtheile einstimmig dahin, dass die stickstofffreien Stoffe der Nahrung und zwar die Kohlehydrate das Material für das im thierischen Organismus sich bildende Fett lieferten. Die Vertreter dieser Ansicht, zu denen vor Allen Liebig gehörte, stützten sich u. A. auf die Versuche von Gundlach, Huber, Dumas u. Milne-Edwards mit Bienen, ferner auf diejenigen von Boussingault, Lehmann, Grouven, Lawes und Gilbert mit Enten, Gänsen, Schweinen und Rindvieh, aus welchen allen hervorging, dass bei einem an Kohlehydraten sehr reichen Futter eine verhältnissmässig bedeutende Fett-Ablagerung stattgefunden hatte. Für das Entstehen des Fettes im Thierkörper aus Kohlehydraten sprach ferner auch die Beobachtung Pasteur's, dass bei der geistigen Gährung des Zuckers neben Alkohol, Kohlensäure und Bernsteinsäure auch Glycerin auftritt.

Seitdem jedoch C. Voit auf der Münchener Wanderversammlung der Agriculturchemiker ausgesprochen hatte, es sei nicht unwahrscheinlich, dass das Fett im thierischen Organismus nicht aus den Kohlehydraten, sondern aus den Eiweissstoffen der Nahrung gebildet werde, entstanden Zweifel in dieser Frage und sind in Folge dessen zahlreiche Versuche von den verschiedensten Seiten ausgeführt worden, die indess eine vollständige Lösung dieser Frage und genügende Uebereinstimmung der verschiedenen Ansichten noch nicht erzielt haben. (Vergl. Liebig: Ueber Gährung u. Quellen der Muskelkraft und über Ernährung. Annalen der Chem. und Pharm. **153.** 1 u. 137, sowie C. Voit: Ueber die Entwickelung der Lehre von der Quelle der

Muskelkraft und einiger Theile der Ernährung seit 25 Jahren. Zeitschr. f. Biologie 6. 305.)

Auf Anregung Liebig's stellte zunächst Voit (Zeitschr. für Biologie 5. S. 79) selbst Versuche mit einer Milchkuh an, die sich bei Verabreichung von 26,9 Pfd. Heu und 4,90 Pfd. Mehl pro Tag im N-Gleichgewichte befand. Voit zeigte nun, dass der aus dem N-Gehalte berechnete Eiweissumsatz ausreichte, um in Verbindung mit dem aus der Nahrung aufgenommenen Fette sowohl den C zur Bildung des in der Milch producirten Fettes, wie des Milchzuckers zu geben. Dasselbe Resultat erhielt Stohmann (Journ. für Landwirthschaft 1868 u. 1869) bei seinen Versuchen mit Ziegen über die Ernährungsvorgänge des milchproducirenden Thieres. Versuche in gleicher Richtung von G. Kühn (Landwirthschaftl. Versuchsstat. 10 S. 418) ausgeführt, ergaben, dass der verdaute Theil des Nahrungsfettes und das Proteïn des Umsatzes zur Bestreitung des in der Milch zweier Kühe abgeschiedenen Fettes ausreichte, für den Milchzucker jedoch nicht.

Einen wirklichen Beweis für die Fettbildung aus Eiweiss im Körper des Fleischfressers lieferten die Respirationsversuche von Pettenkofer und Voit (Annal. d. Chem. u. Pharm. 2. Suppl.-Bd. 52 u. 361), aus denen sich ergab, dass ein Hund beim N-Gleichgewichte wohl allen N, nicht aber allen C des umgesetzten Eiweisses ausschied. Der in den Ausscheidungen nicht wieder erscheinende Theil des C war als Fett im Körper abgelagert worden.

Für das Entstehen des Fettes aus Eiweiss sprechen ferner die Bildung von Leichenwachs, die fettige Degeneration ganzer Organe, die Beobachtungen Blondeau's (von Brassier allerdings widerlegt), Hoppe's, Kemmerich's und Fleischer's, nach denen Fett auf Kosten des Käsestoffes entsteht; weiter die Untersuchungen von J. Bauer (Ztschr. f. Biologie 7. S. 63), welche ergaben, dass ein hungernder Hund bei langsamer Phosphorvergiftung reichlich Fett producirt, sowie die Versuche von Subotin (Virchow's Arch. 36. S. 561) über den Einfluss der Nahrung auf die Zusammensetzung der Milch von Hündinnen, nach denen, entgegen den Angaben von Bensch und Playfair, bei Fleischnahrung die fettreichste Milch producirt wurde.

Dass auch das Fett der Nahrung als solches direct in die Zellen des Thierkörpers übergehen u. abgelagert werden kann, haben die Versuche von F. Hofmann (Ztschr. f. Biologie 8. S. 153) bewiesen, obgleich Toldt (Wien. Sitzungsber. 62. 1870) und Subotin (Ztschr. f. Biolog. 6. S. 73) diesen Vorgang nach ihren Untersuchungen im Wesentlichen verneinen zu müssen glauben und Radziejewsky (Virchow's Arch. 63. S. 268) der Ansicht ist, dass der zur Resorption und Ablagerung gelangende Theil des Nahrungsfettes erst durch die Dünndarmsekrete in Seife verwandelt werden müsse, aus welcher später durch Synthese von Neuem Fett entstehe.

Vf. begnügt sich mit der Anführung obiger Arbeiten, aus denen bereits zur Genüge hervorgeht, dass das im Körper des Carnivoren abgelagerte Fett theils aus dem Nahrungsfette, theils aus dem umgesetzten Eiweisse stammt. Ob dagegen im Körper des Omni- und Herbivoren derselbe Vorgang stattfindet, oder ob hier auch durch Spaltung der Kohlehydrate Fett entsteht und abgelagert wird, lässt sich mit gleicher Bestimmtheit noch nicht angeben.

Als Beitrag zur Lösung letzterer Frage wurde von dem Vf. unter Mitwirkung seines Assistenten E. Wildt nachstehender Versuch auf der Versuchsstation Proskau zur Ausführung gebracht:

Vier männliche, 6 Wochen alte Schnittferkel der englischen Race, welche sich in gleichem Ernährungszustande befanden und auch sonst durchweg ein gleiches Verhalten erkennen liessen, dienten als Versuchsthiere. Nr. I derselben besass ein Gewicht von 18,4 Pfd. und sollte mit einem Futter, das nach wirthschaftlichen Verhältnissen berechnet an Eiweissstoffen sehr arm, aber an Kohlehydraten reich war, ernährt werden. Es erhielt deshalb Anfangs Stärke, die zur Hälfte mit Kleie gemischt war (Nährstoffverhältniss 1 : 9,0) und später ausschliesslich Kartoffeln (Nährstoffverhältniss 1 : 8,6). Nr. II, welches 20,4 Pfd. wog, sollte dagegen ein möglichst eiweissreiches und an N freien Nährstoffen armes Futter erhalten, weshalb demselben eine Mischung von Erbsenschrot u. Kleie (Nährstoffverhältniss 1 : 2,9) verabreicht wurde. Nr. III, sowie Nr. IV, ersteres 17,4 Pfund, letzteres 18,5 Pfd. schwer, wurden sofort unter Vermeidung von Verlusten getödtet und bei Nr. IV der gesammte Gehalt an Fett, sowie an N-haltigen Gewebsbestandtheilen und Mineralstoffen analytisch bestimmt, bei Nr. III dagegen nur der gesammte Fettgehalt nach einer anderen, später näher zu beschreibenden Methode festgestellt. Der Fett- und Fleischgehalt dieser 6 Wochen alten Ferkel diente alsdann zur Berechnung für die Fett- und Fleischmenge, welche in den Körpern der beiden gleich alten Versuchsthiere I und II bei Beginn des Versuches vermuthlich vorhanden war.

Am Schlusse des Versuches sollten auch die beiden Versuchsthiere I und II getödtet und nach Ermittelung des innerhalb der Versuchszeit aus dem verdauten Theile der Nahrung gebildeten Fettes und Fleisches festgestellt werden, ob die Menge des verdauten Eiweisses und Fettes der Nahrung hinreichte, den Gesammtansatz von Fett und Fleisch zu decken, oder ob die Kohlehydrate hierbei zu Hülfe genommen werden müssen, und umgekehrt.

Am 8. Aug. 1871 wurde mit der Fütterung der beiden 6 Wochen alten Ferkel begonnen. Jedes der Thiere befand sich in einem besonderen, für derartige Zwecke eingerichteten Stalle. Anfangs

frass sowohl Nr. I wie Nr. II gleich gut; bald jedoch zeigte sich, dass das Futter für Nr. II zu concentrirt und zu reich an Proteïnstoffen war; es wurde krank und musste in Folge dessen am 20. Oct. vom Versuche ausgeschlossen werden.

Nr. I blieb während des ganzen Versuches vollständig gesund, wiewohl es nur langsam an Gewicht zunahm. Nach $^1/_2$jähriger Fütterung war es noch unverhältnissmässig klein, dabei aber dem Anscheine nach in gutem Ernährungszustande. Es erhielt 3 Mal des Tages Futter vorgelegt, jedoch immer nur so viel, als es vollständig aufzufressen im Stande war, so dass niemals beachtenswerthe Futterreste übrig blieben.* Das Quantum, welches das Thier vorgelegt erhielt, wurde jedes Mal genau gewogen und mehrmals im Laufe des Versuches Proben zur Trockensubstanzbestimmung desselben genommen. Die im Laufe des Versuches zur Verfütterung gelangenden Kartoffeln waren gleichmässig vermengt und wurden im gekochten Zustande mit der Schale verabreicht.

Das Thier consumirte pro Tag folgende Quantitäten:

Vom 8. Aug. bis 8. Oct.	443,5	Grm.	lufttr.	= 352,2	Grm.	trockne Stärke.
	443,5	„	„	= 380,0	„	„ Kleie.
Vom 9. Oct. bis 10. Oct.	2000,0	„	frische	= 522,4	„	„ Kartoff.
Vom 11. Oct. bis 15. Oct.	2500,0	„	„	= 653,0	„	„ „
Vom 16. Oct. bis 23. Oct.	3000,0	„	„	= 783,6	„	„ „
Am 24. October	3500,0	„	„	= 914,2	„	„ „
Vom 25. Oct. bis 3. Dec.	4000,0	„	„	= 1044,8	„	„ „
Vom 4. Dec. bis 7. Febr.	4500,0	„	„	= 1175,4	„	„ „

Das Schwein hatte mithin während der ganzen Versuchszeit vom 8. Aug. 1871 bis zum 7. Februar 1872 in Summa: 21,836 Kilo trockne Stärke, 23,560 Kilo trockene Kleie und 130,861 Kilo trockne Kartoffeln aufgenommen.

Die chemische Zusammensetzung dieser Futtermittel im wasserfreien Zustande war folgende:**

	Roggen-Kleie	Stärke	Kartoffeln
Eiweiss	17,27 p. c.	1,33 p. c.	9,81 p. c.
Fett	3,34 „	—	0,56 „
Rohfaser	6,39 „	—	2,82 „
N fr. Nährstoffe	67,95 „	98,19 „	82,30 „
Mineralstoffe	5,05 „	0,48 „	4,51 „

Jeden Montag früh 6 Uhr wurde das Schwein nüchtern gewogen, wobei sich nachstehende Gewichte ergaben:

	Lebend. Gewicht		Lebend. Gewicht
Am 8. August	18,4 Pfd.	Am 13. November	38,5 Pfd.
„ 14. „	20,8 „	„ 20. „	42,0 „
„ 21. „	22,0 „	„ 27. „	42,0 „
„ 28. „	24,6 „	„ 4. December	44,0 „
„ 4. September	26,0 „	„ 11. „	45,0 „
„ 11. „	27,0 „	„ 18. „	46,0 „
„ 18. „	28,5 „	„ 25. „	49,0 „
„ 25. „	29,0 „	„ 1. Januar	50,0 „
„ 2. October	30,0 „	„ 8. „	51,0 „
„ 9. „	31,0 „	„ 15. „	52,0 „
„ 17. „	31,5 „	„ 22. „	54,0 „
„ 23. „	32,0 „	„ 29. „	55,0 „
„ 30. „	35,0 „	„ 5. Februar	56,0 „
„ 6. November	37,0 „	„ 8. „	56,0 „

(Fortsetzung folgt.)

*Dieselben sind daher auch bei der später folgenden Berechnung nicht berücksichtigt worden.

**Der Eiweissgehalt wurde durch Multiplication des N mit 6,25, der Fettgehalt durch erschöpfendes Extrahiren mit Aether festgestellt. Bei der Rohfaserbestimmung wurde das übliche Henneberg-Stohmann'sche Verfahren eingeschlagen. Von Rohfaser und Asche sind stets N und Asche, resp. C und CO_2 bestimmt und in Abzug gebracht worden.

Technische Notizen.

Untersuchungen von Presslingen der Poizott'schen Walzenpresse aus der Zuckerfabrik von H. Poizot in Seraucourt, von A. Gawalowski. Die Pressrückstände, bestehend aus den Vorpresslingen und den Nachpresslingen, erhielt Vf. in zwei Weinflaschen gut verkorkt; dieselben waren 4—5 Tage auf dem Wege von Seraucourt.

Bei Lüftung des Verschlusses zeigte sich bei den Presslingen der ersten Pressung eine ziemliche Gasentwickelung und wurde der Pfropfen, knallgebend, herausgetrieben; bei denen der zweiten Pressung war dies weniger der Fall.

Nachstehend sind die Resultate der Untersuchung tabellarisch mit den Bestandtheilen von frischen Rückständen einer hydraulischen Pressung zusammengestellt, wobei die erste Spalte immer die Ziffer der Analyse, die zweite die berechneten Procente bei 100 Grm. Trockensubstanz angiebt.

Bestandtheil	Presslinge d. hydr. Presse		Poizot'sche Walzenpresslinge			
			erste Pressung		zweite Pressung	
	feucht	trocken	feucht	trocken	feucht	trocken
Wasser	71,490	—	80,781	—	82,809	—
Asche	1,908	6,794	1,574	8,189	1,003	5,834
Zucker	4,650	16,315	1,225	6,373	0,473	2,751
Eiweiss	1,303	4,571	0,121	0,624	0,245	1,425
Holzfaser	14,752	51,761	11,491	58,780	9,622	55,940
Pectinstoffe	5,897	20,559	4,908	26,034	6,458	34,050

Dass eine Zersetzung der Walzenpresslinge bereits auf dem Wege eingetreten, beweist die vorhandene Gasentwickelung bei Entkorkung der Flaschen. Der Zuckergehalt ist daher ein niedriger; doch kann dies sowohl in der Zersetzung als auch in einer totalen Auslaugung seinen Grund haben. Es wird dieser Theil der analytischen Angaben hierdurch werthlos.

Anders ist dies bei den Daten des Aschen-, resp. Mineralgehaltes; dieser ist von der Zersetzung unbeeinflussbar, daher bei gewissenhafter analytischer Ausführung von Werth, u. findet man, dass das Endresultat der Walzenpressung mit der Poizot'schen Walzenpresse gegenüber der gewöhnlichen Pressung ungünstig ausfällt, da der grösste Theil der Mineralsalze (bei der Nachpresse noch ein Drittel des Procentgehaltes der Vorpresslinge) in Saft geführt wird, während bessere Entsaftung u. Entzuckerung der Presslinge erzielt wird, soweit die erhaltenen Resultate ein Urtheil hierüber zulassen. Hierbei ist aber die Frage vorliegend, ob diese Saft-Mehrausbeute rentabel für die Zucker- oder nur Füllmasse-Ausbeute ist.

Werden die Resultate mit einem Diffusionsergebnisse verglichen, so verliert die Walzenpresse noch bedeutend mehr, da die Entzuckerung nicht besser wie bei dieser, die Eiweiss-, Proteïn-, Pectin- und Salzüberführung in den Saft jedoch allem Anscheine nach eine bedeutendere ist; die Walzenpresse erfüllt demnach bisher nicht den Zweck, welcher mittels Diffusion bereits exact erreicht wird, d. h. eine Saftveredelung; ja es müssen selbst die Säfte einer hydraulischen Pressung als reiner angesehen werden. Vf. glaubt daher vom Standpunkte der Theorie aus seine Ansicht dahin aussprechen zu sollen, dass die Walzenpressung nach Poizot oder Lebee (auf ihrem bisherigen Standpunkte) der Diffusion gegenüber — deren Grundidee, eine osmotische Veredelung des Rohsaftes zu erzielen, bereits bestens realisirt ist — als kein Fortschritt in der Zuckertechnik, sondern als eine mechanisch genial erdachte Gerätheanlage zu bezeichnen ist, welche eine mechanische, nicht saftreinigende Methode zur Basis hat und in Frankreich auch immerhin bei dem dortigen Besteuerungsusus reussiren mag, sich jedoch den österreichischen und deutschen Verhältnissen nicht anpassen dürfte.

Selbst die so sehr den Walzenpressen zugeschriebene Arbeitersparniss ist nichtig im Vergleiche mit der Diffusion; denn, wie Vf. durch die Mittheilung von Gross, Director der Zuckerraffinerie in Modran, erfuhr, versieht eine Poizot'sche Presse den Dienst für 3 bis 4 hydraulische Pressen und wird, von der Reibe an gerechnet bis zum Presslingtransporte, von 3 Mann bedient.

Eine Fabrik von 2000 Ctr. Rüben täglicher Verarbeitung würde bei der bekannten Zahl von Apparaten an Bedienung benöthigen:

6 gewöhnliche Schnellpressen resp.	40 Mann
9 Diffuseure	5 „
2 Poizot'sche Vorpressen per 3 Mann 1 ebensolche Nachpresse mit 3 Mann	9 „

Die Walzenpresse wäre demnach der Diffusionsbestimmung gegenüber mit 4 Mann im Nachtheile. (Org. d. V. f. Rübenzuckerind. 1874. 135; durch Pol. J. 212. 158.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 26. **Chemisches** 1. Juli 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über Fettbildung im Thierkörper, von H. Weiske und E. Wildt. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

E. Mach, Zur *Geschichte des Arbeitsbegriffes.* (Sitzungsb. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **68.** 479.)

P. A. Siljeström, Vorläufige Versuche zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen den *Dichtigkeits-* und *Elasticitätsveränderungen* der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. (Pogg. Ann. **151.** 573.)

J. Stefan, Versuche über die *Verdampfung.* (Ausführl. Abhandlung.) (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **68.** 385; C.-Bl. 1873. 753. 801.)

Koppe, Der absolute *Nullpunkt der Wärme.* (Pogg. Ann. **151.** 642.)

F. Exner, Bestimmung der Temperatur, bei welcher das *Wasser ein Maximum seiner Dichtigkeit* hat. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich als der wahrscheinlichste Werth für das Dichtigkeitsmaximum des Wassers die schon früher von Joule und Playfair gefundene Temperatur 3,945°. (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **68.** 463.)

C. Puschl, Ueber die *Mitbewegung des Lichtes* in bewegten Mitteln. (Sitzungsber. der Wien. Akad. d. Wissensch. **68.** 446.)

J. W. Berg, Bemerkung über Zöllner's Werk: *Photometrische Untersuchungen.* (Pogg. Ann. **151.** 644.)

V. Dvořák, Ueber die Entstehungsweise der Kundt'schen *Staubfiguren.* (Pogg. Ann. **151.** 634.)

W. Siemens, Ueber ein von ihm construirtes *Capillar-Galvanoskop.* (Poggend. Ann. **151.** 639.)

E. Villari, Ueber die *elektromotorische Kraft des Palladiums* in den Gassäulen. (Pogg. Ann. **151.** 608.)

D. Mendelejew, Ueber eine verbesserte *Quecksilber-Luftpumpe.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 731.)

A. Gawalovski, *Exsiccator* zu Entwässerungen in luftverdünntem Raume ohne Anwendung der Luftpumpe. (Pogg. Ann. **151.** 631.)

A. Gawalovski, *Filtration mit Druck.* (Pogg. Ann. **151.** 632.)

3. Anorganische Chemie.

C. Rammelsberg, Ueber die *Krystallform und die molecularen Modificationen des Selens.* Es sind 4 Modificationen des Selens bekannt: 1. *amorphes*, spec. Gew. 4,3, roth, löslich in Schwefelkohlenstoff; 2. zwei- und eingliederig krystallisirtes, spec. Gew. 4,46—4,5, roth, löslich; 3. körniges, spec. Gew. 4,4—4,5, grau, unlöslich; 4. blättriges, spec. Gew. 4,8, fast schwarz, unlöslich. Die erste und zweite Modification gehen bei 90—100° in die dritte über, die zweite, dritte u. vierte durch Schmelzen u. rasches Abkühlen in die erste. Eine Parallele zwischen Selen u. Schwefel ist hiernach leicht zu ziehen. (Ber. Ch. Ges. **7.** 669.)

Rud. Benedict, Ueber einige *Salze der Borsäure.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 700.)

C. Schorlemmer, Zur Geschichte des *Chlorkalkes*. Vf. hat **F. Kopfer** veranlasst, Untersuchungen über die Einwirkung von Mineralsäuren auf Chlorkalk anzustellen, aus denen sich bis jetzt ergeben hat, dass das Präparat selbst in frisch bereitetem Zustande immer beträchtliche Mengen unterchloriger Säure enthält. Hiernach erklärt er Göpner's letzte Behauptung (C.-Bl. 1874. 275) für ebenso unrichtig als die früheren. (Ber. Chem. Ges. 7. 682.)

Carl Jehn, Ueber *Fällung von Thonerde* mittels Borax. Alaunlösung giebt auf Zusatz einer Boraxlösung nicht borsaure, sondern reine Thonerde. Zweifelsohne wird zunächst Aluminiumhydrometaborat abgeschieden, das sich im status nascendi sofort zersetzt in Thonerdehydrat und freie Borsäure. (Ber. Chem. Ges. 7. 675.)

A. Potilizin, Ueber das *gegenseitige Verdrängen der Haloide* aus ihren Verbindungen. Die wasserfreien Salze $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ wurden mit Brom behandelt, wobei Vf. fand, dass das Brom erst bei Temperaturen über 200° auf diese Chlormetalle einwirkt. Die Menge des durch Brom verdrängten Chlores hängt hauptsächlich von der Temperatur ab. Die Zeit der Einwirkung und die Masse scheinen keinen grossen Einfluss auszuüben. So z. B. ist die Menge des verdrängten Chlors aus $BaCl_2$, wenn man von 250° anfängt und bis zur Rothglühhitze fortschreitet, von 6 bis 96 p. c. Wirkt man mit Brom auf ein Gemenge aller drei Chlormetalle ein, so ist die Quantität des verdrängten Chlors um so grösser, je grösser das Atomgewicht des entsprechenden Metalles ist. So wurde bei einer Reihe von Versuchen erhalten: aus $CaCl_2$ 10,77 p. c., $SrCl_2$ 23,73 und $BaCl_2$ 41,77 p. c. (Ber. Chem. Ges. 7. 733.)

K. Heumann, Bequemste Darstellungsweise des *Kupferchlorürs*. Man mische 14,2 Thle. pulverisirtes Kupferoxyd mit 7 Thln. gewöhnlichem Zinkstaube sehr innig und trage das Gemenge in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe conc. Salzsäure, die sich in einem Becherglase befindet. Beim jedesmaligen Eintragen findet heftiges Zischen in Folge der energischen Reaction Statt, wobei, wenn mit zu grossen Mengen gearbeitet wurde, auch Uebersprudeln der Flüssigkeit eintreten kann. Man fährt mit dem Eintragen so lange fort, bis sich ein weisser Niederschlag von Kupferchlorür zu bilden beginnt, dann fügt man neue Salzsäure zu, trägt wieder von der Mischung ein u. s. f., bis diese allmälig ganz verbraucht ist. Zuletzt giesst man, wenn sich weisses Pulver abgeschieden haben sollte, nochmals Salzsäure zu, lässt die braungelbe Flüssigkeit sich einige Augenblicke klären und giesst sie, ohne den geringen, aus metallischem Kupfer bestehenden Niederschlag aufzurühren, in einen Kolben, der hierauf mit ausgekochtem Wasser bis oben angefüllt und verkorkt wird. Das Kupferchlorür scheidet sich alsbald als schneeweisses Krystallpulver aus, das, um es ganz rein zu erhalten, noch mit destillirtem Wasser gewaschen und im Dunkeln getrocknet werden muss. (Ber. Chem. Ges. 7. 720.)

4. Organische Chemie.

V. Meyer und **J. Tscherniak**, Untersuchungen über die *Substitution bei nitrirten Fettkörpern:* Acidität substituirter Nitrokörper; Anzahl der eintretenden Bromatome; Bromsubstitutionsproducte der Nitropropane; Einwirkung von Brom auf Kalium-Pseudonitropropan und normales Kaliumnitropropan; Mono- und Dibromnitropropan. (Ber. Chem. Ges. 7. 712.)

Eug. Demole, Ueber *Nitrobutan*. Dasselbe wurde aus Gährungsbutylalkohol dargestellt. Es bildet ein schwach gelblich gefärbtes, eigenthümlich pfeffermünzähnlich riechendes Oel, welches auf Wasser schwimmt. Siedep. 137—140° (uncorr.). Gegen seine niederen Homologen zeigt es eine bemerkenswerthe Verschiedenheit: es wird von Kalilauge zwar gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt, giebt aber mit alkoholischer Natronlauge keinen Niederschlag. Seine Zusammensetzung entspricht der erwarteten Formel $C_4H_9NO_2$. Durch Eisen und Essigsäure geht es in *Butylamin* über. (Ber. Chem. Ges. 7. 709.)

G. Gagarin, Ueber die *isomeren Verbindungen der Formel* C_2H_4BrJ. Da eine grosse Differenz in den Angaben der verschiedenen Forscher über diese Verbindungen herrscht, so unternahm Vf. die Wiederholung der Arbeiten Pfaundler's, Reboul's, Lagermark's und Simpson's. Das Bromjodäthylen wurde sowohl nach der Simpson'schen als auch nach der von Lagermark angegebenen Methode bereitet. In beiden Fällen ging ein und derselbe Körper hervor. Der Schmelzpunkt wurde bei 28°, der Siedepunkt bei 162—167° gefunden, welche Zahlen mit den Angaben von Simpson übereinstimmen. Lagermark, der den Schmelz- und Siedepunkt bei 25,5° und 150° angiebt, hatte aller Wahrscheinlichkeit nach nicht völlig reine Verbindung. Die flüssige Verbindung C_2H_4BrJ (Bromjodäthyliden) wurde einerseits nach Reboul und Lagermark bereitet durch Einwirken von HJ auf C_2H_3Br, ohne dieselben zu erwärmen, andererseits durch Reaction von starker wässeriger Jodwasserstoffsäure auf C_2H_3Br im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. In letzterem Falle soll nach Reboul und Lagermark ausser der gewöhnlichen flüssigen Verbindung noch ein anderes flüssiges Isomeres erhalten werden, das einen höheren Siedepunkt (160—162°) hat. Das flüssige Bromjodäthyliden, das ohne Anwendung von Wärme entsteht, siedet nach dem Vf. bei 141 bis

142°. Was das bei 100° im zugeschmolzenen Rohre erhaltene Product betrifft, so konnte dasselbe durch fractionirte Destillation in folgende Theile zerlegt werden: 141—144 (Reboul und Lagermark), 141—147 (Pfaundler), 175—183 (Jodäthyliden). Einiges ging bei 100—140° über (Bromäthyliden und Bromäthylen), endlich zwischen 160—162 (Siedep. des höher siedenden Isomeren von Reboul und Lagermark) scheidet sich sehr wenig ab. Diese Portion ist noch nicht genauer untersucht worden. Die von 162—167 siedenden Antheile wurden in eine Kältemischung von —20° gestellt, um nachzuweisen, dass sie nicht unreines JBr-Aethylen seien; es erfolgte aber keine Krystallbildung, sogar auch dann nicht, wenn man Stücke von reinem Jodbromäthylen hineinwarf. Vf. hat sich ferner zur Aufgabe gesetzt, das Product zu untersuchen, das entsteht, wenn man Bromwasserstoffsäure auf C_2H_3J einwirken lässt; dieses soll nach Lagermark noch neue Isomere enthalten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 733.)

A. Buttlerow macht in Bezug auf die obige Mittheilung folgende Bemerkungen. Durch vorliegende Versuche ist die Natur des festen Bromjodäthylens vollständig bestimmt. Was die flüssige Verbindung der Zusammensetzung C_2H_4BrJ betrifft, so scheint der Körper mit dem niedrigen Siedepunkte in der That das Jodbromäthyliden vorzustellen; aber dass noch andere Isomere vorhanden sind, ist nach den vorläufigen Versuchen ziemlich zweifelhaft. Vf. ist geneigt anzunehmen, dass die Flüssigkeit mit dem höheren Siedepunkte ein schwer zu trennendes Gemenge von Bromjodäthyliden und Jodäthyliden ist. Diese Meinung findet ihre Stütze darin, dass Lagermark für diese Flüssigkeit die Dampfdichte grösser, als der Theorie nach, fand. (Ber. Chem. Ges. **7**. 734.)

G. Gustavson, Darstellung von *Jodäthyliden*. Dasselbe erhält man aus Chloräthyliden. wenn man letzteres zu einer Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff hinzufügt. Es ist wahrscheinlich identisch mit der Verbindung $C_2H_4J_2$, die Berthelot beim Durchleiten von Acetylen durch eine wässerige Lösung von Jodwasserstoffsäure erhielt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 731.)

Pawlow, Ueber das *Dimethylisobutylcarbinol*. Dasselbe wurde aus Chlorvaleryl und Zinkmethyl dargestellt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruche und stark brennendem Geschmacke, siedet bei 129—131° und erstarrt nicht bei —20°. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Der Alkohol, mittels einer Chromsäurelösung oxydirt, gab in Uebereinstimmung mit der Theorie zwei Säuren, die Essigsäure u. die Isobutters. Ein daraus dargestelltes (neues) *Heptylen* stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 83—84° siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 0,714 hat. Es vereinigt sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoff, und das so erhaltene Jodür gab bei Behandlung mit Silberoxyd Dimethylisobutylcarbinol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 729.)

Buttlerow, Ueber die *chemische Constitution des Pinakolins*. Vf. hat die schon früher ausgesprochene Ansicht, dass das Pinakolin ein Methylbutyl-Keton, $(CH_3)_3C—CO—CH_3$, sei, jetzt dadurch bewiesen, dass er dieses letztere Keton synthetisch dargestellt und die Uebereinstimmung desselben mit dem Pinakolin dargethan hat. Trimethylchloracetyl wurde mit Zinkmethyl zusammengebracht und das Product durch Wasser zersetzt. Die erhaltene Verbindung siedete bei 105,5—106,5°, stimmte also im Siedepunkte u. im spec. Gewichte ganz mit dem Pinakolin überein. Eine vergleichende Oxydation beider gab Trimethylessigsäure. Was die chemische Constitution des Pinakons anbetrifft, so können nach Buttlerow nur zwei Annahmen stattfinden: entweder sieht man es als Tetramethyl-Aethylenglykol, $\begin{matrix} C(CH_3)_2HO \\ | \\ C(CH_3)_2HO \end{matrix}$, oder als Tetramethyl-Acthylidenglykol, $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ | \\ C(CH_3)(HO)_2 \end{matrix}$, an. Zu Gunsten letzterer Formel könnte man auf die Leichtigkeit hinweisen, mit der Pinakon Wasser ausscheidet; andererseits spricht das leichte Zerfallen der tertiären Alkohole in Wasser und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe für die erste Formel. (Ber. Chem. Ges. **7**. 729.)

N. Tawildarow erhielt durch Erhitzen von *Bromacetyl mit Aldehyd* im zugeschmolzenen Rohre auf 130° eine Verbindung $C_4H_7BrO_2$. Dieselbe wurde schon früher bei der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd dargestellt. Sie siedet bei 135—145°, wobei eine geringe Zersetzung erfolgt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 731.)

Ley und **Popoff**, *Oxydation der Oxysäuren der Fettsäurenreihe*. Die Vff. wählten zu ihrem Studium die secundären Säuren dieser Reihe, da von diesen Säuren bis jetzt nur eine einzige, die Aethylidenmilchsäure, Methyloxyessigsäure (die in Kohlensäure u. Essigsäure zerfällt) in dieser Richtung untersucht worden ist. Die Pseudopropylessigsäure oder die Isovaleriansäure wurde zuerst in die entsprechende Bromsäure verwandelt. Aus letzterer wurde dann die Oxysäure mittels AgO dargestellt und aus Aether umkrystallisirt. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grossen, $^1/_2$ Zoll langen, durchsichtigen Krystallen, die bei 86° schmelzen (Fittig und Klark fanden 80°). Die Salze dieser Säure krystallisiren schlecht, das Silbersalz, $AgC_5H_9O_3$, erhält man in warzenförmigen Krystallen. Bis auf den Schmelzpunkt stimmt die Oxysäure in allen Eigenschaften mit der von Fittig u. Klark erhaltenen überein. Die Vff. geben der Säure folgende Constitutionsformel:

$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH-CH(HO)-COH$. Um endgültig diese Annahme zu bestätigen, wurden 5 Grm. dieser Säure der Oxydation unterworfen, und erhielt man als Product Isobuttersäure und Kohlensäure. Die Vff. glauben nach diesen Resultaten schliessen zu können, dass die Oxydation der secundären Oxysäuren dieser Reihe ganz regelmässig vor sich geht, indem sie an der Stelle des Carboxyls gespalten werden:

$$R-CH(HO).COHO = R.COHO + CO_2 + H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. **7**. 732.)

A. Wischnegrodsky, Ueber *Dimethyläthylessigsäure*, ein neues Isomeres der Capronsäure. Das aus Dimethyläthylcarbinol erhaltene Jodür wurde mit $HgCy_2 + 2KCy$ in Reaction gebracht. Das aus dieser Vereinigung hervorgehende Product siedet zwischen 130—190°. Durch häufiges Fractioniren erhält man einen um 130° siedenden Antheil, der in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz erstarrt. Diese Verbindung ist das Nitrill der neuen Säure. Um daraus die Säure zu erhalten, muss man das Nitril in zugeschmolzenen Röhren mit rauchender Salzsäure erhitzen. Dieses Nitril zerlegt sich schwerer als das der Trimethylessigsäure, da es 6 Tage bei 100° oder 2 Tage bei 120° erhitzt werden muss. Die Säure $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C-CO.OH$ siedet constant bei 187° und erstarrt bei —14° zu einer krystallinischen Masse. Das Barytsalz derselben $[C_6H_{11}O_2]Ba + 5H_2O$ krystallisirt in grossen Blättchen. Ferner wurden dargestellt die Salze des Zinks, Silbers, Kupfers, Ca, Mg, Na. (Ber. Chem. Ges. **7**. 730.)

A. Buttlerow hat die *Trimethylessigsäure* mit *Pivalinsäure* (Friedel u. Silva, C.-Bl. 1873. 499) nochmals verglichen und sich von der Identität derselben überzeugt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 728.)

E. Erlenmeyer u. **A. Kriechbaumer**, Ueber die Darstellung des *Methyläthers*. Methylalkohol (bezogen von dem Verein f. chem. Ind. in Mainz) wurde in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer am Rückflusskühler mit Schwefelsäure (im Verhältniss von 1,3 Alkohol zu 2 Säure) allmälig bis auf 140° erhitzt. Das schon bei 110° sich regelmässig entwickelnde Gas wird durch Natronlauge von Schwefligsäure gereinigt und in Schwefelsäure, die von kaltem Wasser umgeben ist, eingeleitet. 1 Vol. Schwefelsäure absorbirt 600 Vol. Methyläther (entsprechend einem Verhältniss von 1 Mol. Gew. Schwefelsäure zu 1 Mol. Gew. Methyläther). Diese Lösung oder Verbindung läast sich beliebig lange aufbewahren und in Schwefelsäureballons transportiren. Wenn Methyläther zur Kälteerzeugung in die Eismaschiene eingeführt werden soll, so hat man nur nöthig, 1 Gew.-Thl. der Lösung in 1 Gew.-Thl. Wasser eintröpfeln zu lassen und das in regelmässiger Entwickelung frei werdende Methyläthergas in den zu seiner Aufnahme bestimmten Behälter zu leiten. Es werden, besonders wenn man etwas erwärmt, 92 p. c. des in Schwefelsäure gelösten Aethers in Freiheit gesetzt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 699.)

F. Beilstein u. **A. Kurbatow**, Ueber die Einwirkung von *Jod auf eine alkoholische Lösung von Chlorphenylsu'phoharnstoff*, $CS(N.C_6H_4ClH)_2$. Hierbei entstehen ausser dem Chlorphenylsenföl und Trichlorphenylguanidin noch folgende Verbindungen: Chloranilin, Chlorphenylharnstoff und eine Schwefelverbindung, die in Nadeln krystallisirt, bei 102—103° schmilzt und sich in Natronlauge löst. (Ber. chem. Ges. **7**. 730.)

W. Weith, Ueber die *Entschwefelung der Senföle*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 722.)

Alb. Theegarten, Ueber einen neuen Bestandtheil der *Sumatra-Benzoëharze*. Aus zwei Sumatra-Benzoëharzen erhielt Vf. durch Destillation mit Wasser oder Sodalösung ein ätherisches Oel von einem dem Naphtalin und zugleich Benzol ähnlichen Geruch. Er hält es für einen Kohlenwasserstoff der Reihe $C_n H_{n2-8}$ und gedenkt in einer späteren Mittheilung zu beweisen, dass es mit dem aus flüssigem Storax dargestellten *Styrol* vollkommen identisch ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 727.)

P. Jannasch, Ueber eine neue Darstellungsweise des *Durols*. Dibromdimethylbenzol, das man leicht rein in jeder beliebigen Quantität aus gewöhnlichem käuflichen Xylol erhalten kann, wird in Benzol gelöst und mit den zur Einführung von zwei Methylgruppen erforderlichen Mengen Jodmethyl und Natrium gemischt. Durch Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade vollendet sich die Reaction. Man erhielt daraus zwei Destillate, ein flüssiges und ein krystallisirendes, deren ersteres den Siedepunkt des Trimethylbenzols, das andere den des Durols zeigte. (Ber. Chem. Ges. **7**. 692.)

Goldstein hat gefunden, dass bei vorsichtiger *Oxydation des flüchtigen Nitrophenols* mit Uebermangansäure 2 Nitrophenole unter Ausscheidung von 2 Wasserstoffatomen vereinigt werden: $[C_6H_4(NO_2)HO]_2 - H_2 = C_{12}H_6(NO_2)_2(HO)_2$.
Der neu gebildete Körper löst sich äusserst schwer in Alkohol und Aether, leichter in Essigsäure und Benzol. Aus letzteren Lösungen scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das aus mikroskopischen Prismen besteht. Bei 150° sublimirt er, ohne zu schmelzen, in goldglänzenden Nadeln. In Alkalien löst er sich leicht mit blutrother Färbung. Bei Zusatz von Säuren scheidet sich aus dieser Lösung die ursprüngliche Verbindung ab. (Ber. Chem. Ges. **7**. 734.)

Jos. Schroder, Ueber die *Schwefelverbindungen der drei isomeren Phtalsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 704.)

H. Limpricht u. **v. Pechmann,** Ueber *Metasulphotoluolsäure* und *Disulphotoluolsäure.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 718.)

St. Stephanowitz, Ueber *Quecksilberphenylxanthogenamid.* Dasselbe entsteht durch Sättigung einer alkoholischen Lösung von Phenylxanthogenamid mit Quecksilberoxyd. Es verbindet sich mit Silbernitrat zu *Quecksilberphenylxanthogenamidsilbernitrat.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 692.)

R. Wagner, Berichtigung gegen v. Gorup-Besanez das *Imperatorin* betreffend. (Ber. Chem. Ges. **7.** 694.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Bunge, Ueber den *Natrongehalt der Pflanzenaschen.* Nach der in dieser Nummer (S. 406) beschriebenen Methode hat Vf. die Alkalien in der Asche verschiedener Pflanzentheile (Samen der Gartenbohnen, Klee, Wiesenheu, Aepfel, Erdbeeren) bestimmt und darin neben Kali immer auch nachweisbare Mengen von Natron gefunden. Ob freilich hieraus zu folgern ist, dass das Natron ebenfalls zu den unentbehrlichen Pflanzenbestandtheilen gehört, lässt Vf. dahingestellt. (Ann. Chem. Pharm. **172.** 16.)

R. Böttger, Ueber ein ausserordentliches *Beförderungsmittel der Keimkraft* schwer keimender Samen. Nicht bloss die schon früher hierzu empfohlene verdünnte Ammoniakflüssigkeit, sondern eine mässig concentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron scheint in noch höherem Grade die Keimkraft, insbesondere der so ausserordentlich schwer keimenden Kaffeebohnen, zu befördern. Ueberschüttet man nämlich, etwa in einem Trinkglase, eine Handvoll gewöhnliche Kaffeebohnen mit einer schwachen Aetzkalilösung, so sieht man, oft schon nach Ablauf weniger (2 bis 3) Stunden, an sämmtlichen Bohnen 1 bis 2 Mm. lange schneeweisse Wurzelkeime hervortreten. (Jahresb. des phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/73. 25.)

Ed. Lehmann, Ueber das *Amygdalin* in den Fruchtkernen der Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche und Aepfel und über den Blausäure liefernden Bestandtheil der Faulbaumrinde und der Kirschloorbeerblätter. (Schluss.) (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13.** 65.)

F. Schenk, Ueber den *Einfluss der Muskelarbeit auf die Eiweissersetzung* im menschlichen Organismus. Bei des Vfs. Versuchen bestand die Anordnung im Allgemeinen darin, dass er an allen Tagen genau ein und dieselbe Nahrung zu sich nahm, bis Stickstoffgleichgewicht eingetreten war und dass er dann eine ansehnliche Arbeit leistete. Die Nahrung bestand aus 400 Grm. Fleisch, 375 Gm. Brod, 250 Grm. Kartoffeln, 14 Grm. Kochsalz, 100 Grm. Butter, 500 C.-C. Milch, 1000 C.-C. Wasser u. ebensoviel Bier. Der Stickstoffgehalt wurde aus dem Harnstoffgehalte berechnet, dieser selbst nach Fällung des Harns mit Silberlösung und Baryt durch Titriren ermittelt. In der ersten Versuchsreihe vom 22. Januar bis zum 15. Februar trat am 6. Tage Stickstoffgleichgewicht ein; 4 Tage später begann die Arbeitsperiode, die sich auf 3 Tage und die beiden dazwischen liegenden Nächte erstreckte. In den Nächten bestand die Arbeit in Zurücklegung eines Weges von 31 resp. 32 Km.; am Tage Beschäftigung im Laboratorium, Gehen, Turnen. Der Harnstoff zeigte an den Arbeitstagen eine entschiedene Zunahme, die (von dem Durchschnitt = 46,2 Grm. auf 51,2, 55,6, 51, 52,3) aber im Verhältniss zur geleisteten Arbeit doch gering ist. — Die folgenden Tage wurden in Ruhe zugebracht, dann noch einmal 2 Nächte hintereinander gewacht, um den etwaigen Einfluss der Schlaflosigkeit ohne Arbeitsleistung festzustellen. Die Harnstoffzahlen wurden dadurch nicht beeinflusst, zeigten vielmehr constant denselben Werth. Der Einfluss der Schlaflosigkeit ist auch im Anschlusse daran von Nencki, in dessen Laboratorium die Versuche gemacht wurden, erprobt: Die Harnstoffzahlen waren vorher: 28,9, 30,4, 29,8, 28,4; während der schlaflosen Zeit 28,4, 28,7, 28,6. Seine Nahrung bestand aus 300 Grm. Fleisch, 180 Grm. Brod, 250 Grm. Kartoffeln, 14 Grm. Kochsalz, 100 Grm. Butter, 500 C.-C. Theeinfuss, 500 C.-C. Wein und ebensoviel Wasser. — Ein zweiter Versuch wurde in ähnlicher Weise angestellt, jedoch im September bei heisser Aussentemperatur. Die Arbeit wurde wiederum an 3 Tagen und den beiden dazwischen liegenden Nächten geleistet und bestand in der ersten Nacht in der Zurücklegung von 35—40 Km., in der zweiten in Heben schwerer Steine. Eine Vermehrung des Harnstoffes war durchaus nicht zu constatiren; auch die Zahlen für Harnsäure und Kreatinin, am letzten Arbeitstage und am Tage nach der Arbeit bestimmt, zeigten keine erhebliche Zunahme. Vf. schliesst daher, dass ein bestimmter naher Zusammenhang zwischen Muskelarbeit und Harnstoffausscheidung jedenfalls nicht besteht und lässt es unentschieden, worauf die Differenz in den beiden Versuchsreihen beruht habe. (Medic. C.-Cl. 1874. 377.)

J. Biel, Ueber *Zincum hypermangan. crystall.* Das krystallisirte übermangans. Zink, welches man leicht durch Eindampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält, ist so hygroskopisch, dass es weder für den Handel noch für die Dispensation geeignet erscheint. Ein von Paris aus in den Handel kommendes Präparat, welches schön krystalli-

sirte und auffallender Weise gar nicht hygroskopisch war, bestand nach der Untersuchung des Vfs. aus 8 p. c. Zinkhypermanganat und 92 p. c. Sulphat. Die Prüfung geschieht leicht durch Titriren mit Eisenvitriol (s. u. 407). (Pharm. Ztschr. Russl. **13**. 97.)

E. Steinauer, Untersuchungen über die *physiologische Wirkung der Brompräparate*. (Virchow's Arch. **59**. 65; Med. C.-Bl. 1874. 412.)

R. Pick, Ueber das *Amylnitrit* und seine therapeutische Anwendung. (Med. C.-Bl. 1874. 332.)

Arn. Hiller, Ueber die Veränderungen der *rothen Blutkörperchen* durch Sepsis und septische Infection, nebst Bemerkungen über Mikrocyten. (Med. C.-Bl. 1874. 323.)

A. Commaille, Ueber die *Eiweisskörper*. (C. r. **78**. 1359.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Th. Petersen, Zur Kenntniss der *triklinen Feldspathe*. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 237.)

H. Gorceix, Ueber die Fumarolen von Nisyros und einige Eruptionsproducte aus dem Jahre 1873. (C. r. **78**. 1309.)

vom Rath, Ueber den *Asmanit*. Dieses durch Maskelyne in den Breitenbach'schen Meteoriten gefundene neue Mineral besteht im Wesentlichen aus Kieselsäure, wie dies schon der Entdecker angab. Es sind somit gegenwärtig drei verschiedene Formen von krystallisirter Kieselsäure in der Natur bekannt: 1. Quarz, hexagonal, spec. Gew. 2,6; 2. Tridymit, hexagonal, spec. Gew. 2,3; 3. Asmanit, rhombisch, spec. Gew. 2,24. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 195.)

7. Analytische Chemie.

J. Martenson, Ueber *Lackmusextract*. Der möglichst gereinigte Farbstoff des Lackmus hält sich in Glycerin unbegrenzt lange und ist zu jeder Zeit zur bequemen Anwendung geeignet. Man extrahirt das Lackmus mit heissem Wasser, dampft auf ein geringes Volumen ein, setzt eine reichliche Menge von 80 proc. Alkohol zu, wodurch der Farbstoff sich in schmierigen Flocken ausscheidet, lässt etwa 20 Stunden stehen und giesst den Alkohol ab, welcher einen im Lackmus häufig vorkommenden fremdartigen, schmutzigblauen, gegen Säuren unempfindlichen Farbstoff gelöst enthält. Die Flocken werden dann mit Wasser übergossen, in welchem sie sich in Folge ihres Kalicarbonatgehaltes mit fast schwarzblauer Farbe lösen. Zur Entfernung des Carbonates neutralisirt man mit Schwefelsäure bis zur kaum weinrothen Färbung, erhitzt etliche Minuten zum Sieden, um die Kohlens. zu entfernen, und macht durch Zusatz weniger Tropfen Kalkwasser wieder deutlich blau. Diese Farbstofflösung lässt man 24 Stunden lang stehen, filtrirt sie von dem angesammelten Bodensatze, dampft zur Entfernung des Kalisulphates bis zur Syrupdicke ein und lässt eine Nacht über an einem kühlen Orte stehen. Von den darnach entstandenen Krusten des Kalisulphates wird die dickliche Lösung durch vorher angefeuchtete lose Baumwolle abfiltrirt, mit Glycerin versetzt und über Dampf möglichst stark eingedickt. In dieser Form lässt sich das Extract aufbewahren. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13**. 193.)

v. Ehrenwerth, Durchführung der *Eggertz'schen Kohlenstoffprobe*. Zusatz von 0,1 Grm. Normal- und Probestahl in einer Eprouvette von ein Paar Tropfen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., Wiederholung des tropfenweisen Säurezusatzes, bis der Boden des Gefässes mit Flüssigkeit bedeckt ist (ca. $^1/_4$—$^1/_3$ C.-C.) und kein Aufschäumen mehr eintritt, Erwärmen bis zur völligen Lösung (Klarwerden der Flüssigkeit und Aufhören der Gasentwickelung beim Aufschütteln), indem man in kleinen Zeitabschnitten je nach der Intensität der Lösung mehr oder weniger Säure tropfenweise zusetzt (bei dunkeln am meisten; ein Säureüberschuss färbt bei kohlenstoffarmen Stahlsorten die Lösung grün); nach etwa 2 stündiger Lösezeit Erkaltenlassen der bei gleicher Zeit und Temperatur erhaltenen Lösung, dann erst Verdünnung der Normallösung und Vergleichung und Verdünnung der Probeflüssigkeiten (je höher die Temperatur der Lösung, um so dunkler die Farbe und fälschliche Kohlenstoffbestimmung). Resultate auf 0,03, selbst 0,01 p. c. Kohlenstoff genau. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 193.)

G. Bunge, Ueber die *Bestimmung der Alkalien*, besonders in Aschen. Wenn man die Alkalien in dem wässerigen Auszuge der Aschen bestimmt, so erhält man zu niedrige Werthe und auch ein ganz falsches Verhältniss zwischen Kali und Natron, da, wie Vf. gefunden, Antheile dieser Basen, namentlich Natron, in dem unlöslichen Rückstande als Doppelverbindungen mit den alkalischen Erden zurückbleiben. (Dieses Ergebniss wurde durch **v. Behaghel** durch synthetische Versuche bestätigt, aus denen hervorging, dass beim Glühen von Chloralkalien mit dreibasisch-phosphors. Kalk hauptsächlich das Natrium mit dem Kalksalze unlösliche Verbindungen eingeht, in weit geringerer Menge das Kali.) Vf. wendet zu oben gedachtem Zwecke folgende Methode an. Der Wasserauszug wird in einer Platinschale mit so viel Barytwasser versetzt, dass sich an der Oberfläche der Lösung,

nach vorhergegangenem Umrühren, ein Häutchen bildet; darauf wird die Mischung erwärmt und heiss filtrirt, wobei der Trichter mit einem Uhrglase bedeckt ist; es wird darauf durch das Filtrat in einer Platinschale zur Ausfällung des überschüssigen Baryts ein Strom von Kohlensäure geleitet, erwärmt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, mit wenig Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure in einer kleinen Platinschale eingedampft. Die Chloralkalien werden geglüht, gewogen und mit Platinchlorid getrennt. Die salpetersaure oder salzsaure Lösung wird in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit ein paar Tropfen Salpetersäure, resp. Salzsäure und Wasser wieder gelöst, mit Barytwasser bis zur Bildung des Häutchens versetzt und heiss filtrirt. Es wird darauf aus dem Filtrate der Kalk und Baryt mit Ammoniak und kohlens. Ammon gefällt, filtrirt und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Die Ammoniaksalze werden vorsichtig, bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht. Da die mit kohlensaurem Ammon und Ammoniak versetzte Lösung immer noch eine geringe Menge kohlens. alkalischer Erden enthält, welche sich beim Eindampfen und Abrauchen mit dem Chlorammonium, resp. salpeters. Ammon, in die entsprechenden löslichen Salze umsetzen, so wird der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, mit Oxalsäure eingedampft, geglüht, bis kein Aufschäumen mehr bemerkbar ist, nochmals mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt, in einer kleinen Platinschale eingedampft, geglüht und darauf in wenig Wasser gelöst. In den Fällen, wo die Lösung nicht klar ist, wird nochmals durch ein kleines Filter filtrirt und darauf erst die Lösung mit Salzsäure eingedampft. Die geglühten und gewogenen Chloralkalien werden in der bekannten Weise durch Platinchlorid getrennt. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 16.)

J. R. Böttger, Ueber ein einfaches Verfahren, jede Spur eines *Eisengehaltes in Nickelsalzen* zu erkennen und zu entfernen. Enthält ein Nickelsalz eine nur minimale, auf gewöhnlichem Wege kaum nachweisbare Menge eines Eisensalzes, so erkennt man dies doch sehr leicht, wenn man die betreffende Salzsolution in einem Reagensglase sehr schwach ansäuert, ein Paar Tropfen einer Rhodankaliumlösung hinzufügt und hierauf das Ganze mit einigen Cubikcentimern Aether schüttelt. Erscheint nach einigen Minuten ruhigen Hinstellens die oben aufschwimmende Aetherschicht rosaroth gefärbt, dann war unzweifelhaft das geprüfte Nickelsalz eisenhaltig. Um nun ein solches Nickelsalz gänzlich von Eisen zu befreien, reicht es hin, dessen wässerige Lösung ungefähr 10 Minuten lang mit einigen Grammen kohlensauren Nickeloxyduls in der Siedhitze zu behandeln, oder in Ermangelung dieses letzteren Salzes, der Lösung einige Tropfen kohlensaure Natronlösung zuzusetzen, um eine partielle Ausscheidung von Nickelcarbonat zu Wege zu bringen und dann, wie gesagt, das Ganze 10 Minuten lang im heftigsten Sieden zu erhalten und schliesslich zu filtriren. Das kohlensaure Nickeloxydul scheidet in der Siedhitze jede Spur Eisen in Gestalt von Eisenoxydhydrat ab. (Jahresb. d. phys. Ver. z. Frankf. a. M. 1872/73. 24.)

J. Biel, Ueber *Prüfung des übermangans. Zinks.* Dasselbe kommt mit Zinkvitriol verunreinigt im Handel vor (vgl. des Vf's. Mitth. o. S. 405). Man titrirt mit Eisenvitriol, indem man 2,78 Grm. in Wasser auflöst, 3 bis 5 Grm. Schwefelsäure hinzufügt und auf 100 Grm. verdünnt. Andrerseits löst man 1 Grm. des fraglichen Salzes ebenfalls in so viel Wasser auf, dass die Lösung 100 Grm. beträgt und lässt nun zu 10 Grm. der Eisenlösung so lange von letzterer Lösung hinzufliesen, bis die rothe Farbe nach mehreren Minuten nicht mehr verschwunden ist. Durch Rückwägung der nicht verbrauchten Manganlösung erfährt man den Gehalt an Uebermangansäure nach folgender Gleichung:

$$10SFeO_4,7\,aq.) + Mn_2ZnO_8 + 8(8H_2O_4) = 2(8MnO_4) + 8ZnO_4 + 5(S_3Fe_2O_{12}).$$

2780 Thl. schwefels. Eisenoxyduls entsprechen also 303 Thln. wasserfreien übermangans. Zink's. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13**. 98.).

J. Volard, Ueber eine neue Methode der *maasanalytischen Bestimmung des Silbers.* Die löslichen Rhodanverbindungen erzeugen in sauren Silberlösungen einen weissen käsigen Niederschlag von Rhodansilber, der dem Aussehen nach von Chlorsilber nicht zu unterscheiden ist; derselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren ebenso unlöslich wie Chlorsilber, so dass die von dem Rhodansilber abfiltrirte Flüssigkeit, wenn genügend Rhodansalz zugesetzt worden war, durch Salzsäure oder Kochsalzlösung nicht im Mindesten getrübt wird. Den gleichen Niederschlag von Rhodansilber giebt mit Silberlösung auch die blutrothe Lösung des Eisenoxydrhodanats, indem ihre Farbe augenblicklich verschwindet. Tropft man daher eine Lösung von Rhodan-Kalium oder -Ammonium zu einer sauren Silberlösung, der man etwas schwefelsaures Eisenoxyd zugesetzt hat, so erzeugt zwar jeder Tropfen der Rhodansalzlösung sofort eine blutrothe Wolke, die aber beim Umrühren ebenso rasch wieder verschwindet, indem die Flüssigkeit rein milchweiss wird. Erst wenn alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, wird die rothe Farbe des Eisenoxydrhodanats bleibend. Bei der ausserordentlich intensiven Farbe dieses Eisensalzes giebt sich schon die geringste Spur von überschüssigem Rhodansalz durch eine bleibende Röthlichfärbung der Flüssigkeit zu erkennen. Weiss man, wie viel Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge Silber nöthig ist, so kann man mit der Rhodanlösung den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung maassanalytisch bestimmen, und durch die ungemeine Empfindlichkeit des

Indicators wird diese Bestimmung so scharf und zuverlässig, dass das neue Verfahren, was Leichtigkeit der Ausführung und Genauigkeit der Ergebnisse anlangt, von keiner bis jetzt bekannten Titrirmethode übertroffen wird.

Diese Methode ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, denn es lassen sich mit derselben alle durch Silber aus sauren Lösungen fällbare Körper, wie Chlor, Brom, Jod, ungemein rasch und sicher bestimmen, indem man dieselben mit Silberlösung von bekanntem Gehalte vollständig ausfällt und den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit einer Lösung von Rhodansalz zurücktitrirt; besonders für die Bestimmung der genannten Elemente in organischen Verbindungen wird die neue Methode einem längst gefühlten Bedürfniss abhelfen.

Vor dem bekannten von Mohr angegebenen Verfahren der Titrirung des Chlors in neutralen Chlormetallen, bei welcher die Farbe des chromsauren Silbers als Indicator dient, hat die neue Methode sehr wesentliche Vorzüge: 1) sie wird in saurer Lösung ausgeführt, während das Mohr'sche Verfahren neutrale Flüssigkeiten voraussetzt, was seine Anwendung sehr beschränkt; 2) die Verbindung, deren Farbe als Indicator dient, ist löslich; die Färbung einer vorher farblosen Lösung ist aber viel leichter zu erkennen als das Entstehen eines gefärbten Niederschlages inmitten eines ihn umhüllenden und seine Farbe verdeckenden weissen Niederschlages; 3) das Salz, welches man zusetzt, um mit der Titrirflüssigkeit die Färbung zu erzeugen. das schwefelsaure Eisenoxyd, ist selbst ungefärbt und kann daher in beliebiger Menge zugesetzt werden. Dies ist für die neue Methode sehr wesentlich. Da das Eisenoxydrhodanat sich in einer Flüssigkeit bildet, welche von Mineralsäuren stark sauer ist, so findet nur partielle Umsetzung statt und bei diesen ist bekanntlich das Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Körper von grossem Einfluss. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Intensität der Färbung, welche durch eine gegebene Menge von Rhodansalz in einer Eisenoxyd haltenden Flüssigkeit hervorgebracht wird, im Verhältniss zu der Menge des Eisenoxyds steht; durch einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Rhodanammonium wird die concentrirte Eisenoxydlösung viel stärker gefärbt als die verdünnte, wenn auch letztere schon viel mehr Eisenoxyd enthält als zur Bindung aller Rhodanwasserstoffsäure nöthig wäre. Man setzt also der Silberlösung, um sie mittels Rhodanlösung zu titriren, eine beträchtliche Menge von Eisenoxydlösung zu; wenn genügend Säure vorhanden ist, verschwindet die braune Farbe der Eisenlösung vollständig.

Es folgt darauf eine Vergleichung dieser Methode mit der Gay-Lussac'schen und dann eine Beschreibung zur Ausführung desselben. (J. f. prakt. Chem. [N. F.] **9.** 217.)

C. Frederking, *Prüfung des salzsauren Chinins auf Morphin.* 20 Gran des Chininsalzes werden mit 60 Gran Ammoniakflüssigkeit übergossen, geschüttelt u. mit 1½ Drachme Aether versetzt. War das Präparat rein, so scheidet sich unter der Aetherschicht eine klare wässrige Schicht ab; war das Salz nicht rein, so bemerkt man zwischen beiden Schichten einen weissen Ring, der Cinchonin oder Morphin sein kann. Giesst man nun das Ganze durch ein Bäuschchen Wolle, so hält diese das unlösliche Alkaloid zurück. Digerirt man die Wolle, die vorher ein wenig abgedrückt wird, mit Alkohol, so löst sich das Morphin oder Cinchonin auf und wird nach dem Verdampfen durch jodsaures oder überschlorsaures Kali, oder, nach Hager, mit Eisencyanid geprüft; auf diese Art lassen sich noch 2 p. c. Morphin im Chinin erkennen. Ist zwischen beiden Schichten kein weisser Ring, so kann man mit Sicherheit auf die Abwesenheit des Morphins schliessen. — Handelt es sich blos um Prüfung auf Morphin, so ist das von **Hesse** (Alkaloide der Chinarinden) angegebene Verfahren vorzuziehen, da es noch einfacher ist, weniger Material erfordert und durch dasselbe bis zu 0,2 p. c. Morphin im Chinin nachgewiesen werden können. Man schüttet in einen Reagircylinder 1—2 Gran des zu untersuchenden Chininsalzes, giesst etwa ½ Drachme verdünnte Schwefelsäure von 1,1 spec. Gewicht darauf und senkt den Cylinder in Wasser von 50—60° C. Bleibt die Flüssigkeit farblos, so ist das Chinin rein; färbt sie sich gelb oder orangegelb, so kann diese Färbung von Morphin herrühren, das selbstverständlich durch specielle Reagentien näher constatirt werden muss. (Pharm. Ztschr. f. Russ. **13.** 98.)

8. Technische Chemie.

J. Pattinson, Ueber die *allmälige Abnahme der Bleichkraft des Chlorkalkes.* Directe Versuche mit verschiedenen Proben ergaben, dass die Abnahme des wirksamen Chlors im Laufe von 7½ Monaten zwischen 3,3 und 6,1 p. c. betrug. Die Abnahme ist in den Sommermonaten beträchtlicher als in den Wintermonaten. (Chem. N. **29.** 143; Pol. C.-Bl. **28.** 506.)

A. Bauer, *Berichtigung* gegen Günsberg (C.-Bl. 1874. 370). (Ber. Chem. Ges. **7.** 709.)

W. Hasenbach, Ueber *Salpetersäureverluste bei der Fabrication englischer Schwefels.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 678.)

W. Hampe, Beiträge zur *Metallurgie des Kupfers.* Kurzer Auszug aus Ztschr. f. B.-, Hütten- u. Salinenwesen. (B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33.** 192.)

Burkart, Zur Geschichte des *Dynamits.* (Oesterr. Ztschr. **22.** 163. 171.)

Ad. Patera, Ueber ein neues Verfahren, das *Quecksilber aus den Erzen* zu gewinnen. (Oesterr. Ztschr. **22**. 191. 201.)

K. Kruis, Bemerkungen über die Bildung des *Anilinschwarz* mittels Metallsalzen. Alle Vorschriften, welche zur Erzeugung des Anilinschwarz auf der Faser bisher angewendet oder vorgeschlagen worden sind, lassen sich in zwei Gruppen eintheilen. Die erste Gruppe umfasst alle jene Bildungsweisen, welche die Gegenwart und Mitwirkung eines Salzes der schweren Metalle unentbehrlich erscheinen lassen, die zweite Gruppe hingegen Vorschriften, welche die Anwendung eines solchen Metallsalzes vermeiden. Bekanntlich erheischten die Uebelstände der Anwendung löslicher Kupfersalze eine Abänderung der ursprünglichen Lightfoot'schen Vorschrift und veranlassten wohl die meisten Vorschläge, Anilinschwarz ohne Anwendung eines Metallsalzes, resp. eines Kupfersalzes, zu erzeugen. Man kann jedoch wohl mit Recht behaupten, dass alle letztgenannten Verfahren bereits verlassen sind. Es ist bekannt, dass selbst Spuren von Kupfer auf chlorsaures Anilin äusserst kräftig einwirken und dadurch eben Anilinschwarz erzeugen. Wenn nun in der Anilinschwarz-Druckfarbe, welche nach den allgemein angewendeten Methoden immer chlorsaures Anilin enthält, kein Kupfer und auch kein Metall zugegen ist, dessen Wirkung eine dem Kupfer gleiche oder stärkere ist, so liess sich doch voraussetzen, dass bei der Berührung derselben mit der Kupferwalze vorzüglich, wenn die Druckfarbe einigermaassen sauer reagirt, das Kupfer angegriffen wird und somit das Anilinschwarz auf Kosten der Kupferwalzen sich entwickelt. Dies hat sich nun, wie bekannt, auch bestätigt. Wir begegnen somit heute in der Praxis insgesammt der Anwendung eines Salzes der schweren Metalle, zumeist wohl des vorzüglich bewährten Schwefelkupfers. Es werden jedoch auch häufig als Ersatz für Kupfersalze Verbindungen anderer schweren Metalle vorgeschlagen, von denen sich Eisensalze und in neuester Zeit Manganverbindungen am meisten eingebürgert haben.

Da nun bisher keine eingehendere Untersuchungen über die Anwendung anderer schweren Metalle vorliegen, hat sich Vf. entschlossen, Resultate, die er in dieser Richtung gewonnen hat, zu veröffentlichen. Die Versuche von J. Lightfoot (Polyt. J. **203**. 483), das Anilinschwarz durch Auflegen verschiedener Metalle auf ein mit chlorsaurem Anilin imprägnirtes Gewebe und nachherige Oxydation zu entwickeln, können selbstverständlich nur eine annähernde Beurtheilung zulassen. Es wurden zunächst a. die Reactionen der gelösten Salze verschiedener schweren Metalle auf ein dem chlorsauren Anilin entsprechendes Gemisch von gebräuchlichem salzsauren Anilin und chlorsaurem Kali in Lösung bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur beobachtet, und b. der Vorgang der Bildung auf dem Gewebe veranlasst, wobei eine der Lauth'schen Vorschrift mit Schwefelkupfer entsprechende Stammfarbe bereitet und anstatt des Schwefelkupfers die verschiedenen Metalllösungen der Reihe nach angewendet wurden. Der Erfolg war folgender:

Alle schweren Metalle in ihren Lösungen reagiren mehr oder weniger auf chlorsaures Anilin und erzeugen entweder bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich, oder bei erhöhter Temperatur erst nach einiger Zeit ein dunkelgrünes, an der Luft schwarz oder dunkelgrau werdendes, unlösliches Pigment. Das Filtrat enthält immer mehr oder weniger Fuchsin und es bildet sich nebenbei auch noch ein brauner, in Alkohol löslicher Farbstoff. Die Versuche, das Pigment auf der Faser zu entwickeln, liessen jedoch erkennen, dass nur wenige Metalle geeignet sind, ein tiefes Schwarz zu erzeugen; es sind dies namentlich ausser Kupfer nur Cer, Eisen und Mangan. Uran gab kein Schwarz, nur ein Grau. Dunkelblaue Nüancen lieferten Kobalt und Arsen, mittlere Gold, Platin, Antimon und Molybdän; endlich Uran, Zinn, Chrom, Nickel, Wismuth, Blei und Zink lichtgrau. Das prachtvollste Anilinschwarz giebt Cer. Ein Anilinschwarz, mit doppelt schwefels. Cer entwickelt, übertrifft an Intensität, Lebhaftigkeit u. Echtheit noch bei Weitem das mit Kupfersalzen erzielte. Leider ist der Preis der Cer-Präparate noch ein allzu hoher, als dass man es im Grossen statt der Kupfersalze anwenden könnte. (1 Kilogrm. kostet ungefähr 4 Thlr.) Doch genügt es, wie sich Vf. überzeugte, nur den vierten bis fünften Theil der gewöhnlich angewendeten Menge des Schwefelkupfers durch doppeltschwefelsaures Cer zu ersetzen, um ein Schwarz zu erzielen, welches das gewöhnliche übertrifft. Das Cer-Anilinschwarz ist absolut echt, rein und entwickelt sich rasch; die Faser wird nicht angegriffen. In den Oxydationsräumen wird es nur dunkelgrün, wie das Kupfer-Anilinschwarz, und erlangt seine volle Intensität und Schönheit erst in einem warmen, schwach alkalischen Bade. Das Mangan-Anilinschwarz gleicht dem mit Kupfersalzen erzielten; das mit Eisensalzen steht demselben nach. (Pol. J. **212**. 347.)

Untersuchungen über Fettbildung im Thierkörper,

von

H. Weiske und E. Wildt.

(Schluss.)

Das Schwein hatte mithin bei obigem Futterconsum in der 184tägigen Versuchszeit nur 38,1 Pfund lebend Gewicht producirt, d. h. es brauchte zur Bildung von 1 Pfd. lebend Gewicht 9,252 Pfd. Trockensubstanz von obiger Zusammensetzung oder 35,420 Pfd. frische Kartoffeln. Diese Zahl stimmt weder mit der von Boussingault noch mit der von J. Lehmann gefundenen überein. Boussingault fütterte Schweine ausschliesslich mit Kartoffeln (Nährstoffverhältniss 1 : 8,0) und ausserdem mit Kartoffeln, Körnern und Spülwasser (Nährstoffverhältniss 1 : 5,5). In 100 Tagen producirte das Kartoffelschwein 15,5 Pfd. lebend Gewicht, dasjenige Schwein dagegen, welches noch Körner und Spülwasser erhalten hatte, 50,0 Pfund. Es hatte aber das Kartoffelschwein in 100 Tagen 1169 Pfd. Kartoffeln verzehrt, mithin zur Production von 1 Pfd. lebend Gewicht 75,4 Pfd. frische Kartoffeln gebraucht. Nach Lehmann erzeugten dagegen bei reiner Kartoffelfütterung bereits 16,6 Pfd. Kartoffeln 1 Pfd. lebend Gewicht* beim Schwein, eine Zahl, die von der Boussingault'schen ungemein weit entfernt ist, während die unsrige gerade in der Mitte zwischen beiden liegt. Die bedeutende Differenz zwischen der Lehmann'schen Zahl und der unsrigen dürfte wohl einestheils dadurch Erklärung finden, dass das Nährstoffverhältniss der Kartoffeln bei Lehmann 1 : 6,7, bei uns hingegen 1 : 8,6 war, anderentheils aber auch ganz besonders darin, dass Lehmann dieses eiweissarme Futter halbjährigen, kräftigen Schweinen verabreichte, die Vff. dagegen mit einer noch eiweissärmeren Nahrung ein Ferkel von der 6. Lebenswoche ab fütterten, welches in diesem Alter eines weit N-reicheren Futters bedurft hätte, um sich in späterer Zeit stark productionsfähig zeigen zu können. Welch' nachtheiligen Einfluss eine mangelhafte Ernährung gerade in der ersten Lebenszeit auf die Entwicklung des Körpers, sowie auf dessen spätere Productionsfähigkeit ausübt, ist bekannt. Auch sind vor Kurzem von den Vffn. Futterausnutzungsversuche mit Böcken der Southdown-Race angestellt worden, welche u. A. ergaben, dass 2 Böcke gleichen Alters, von denen der eine in der Saugzeit reichlich, der andere dagegen nur kümmerlich ernährt worden war, auch als später beide ein Futter von gleicher Quantität und Qualität verzehrten, nach $^3/_4$ Jahr doch ein sehr verschiedenes Gewicht producirt hatten; ersterer wog nämlich 75,5 Pfd., letzterer dagegen nur 40,5 Pfund und blieb trotz starker Futteraufnahme klein.

Um nun weiter einen Anhalt zu gewinnen, wie viel von dem gegebenen Futter durch das Ferkel verdaut worden war, wurden während des Versuches 3 Mal an 3 hintereinander folgenden Tagen, nämlich am 8., 9. und 10. Sept., am 1, 2. u. 3. Nov. und am 5, 6. u. 7. Febr., also zu Anfang, in der Mitte und zu Ende der Fütterung, die Fäces des Thieres mittels eines Kothbeutels gesammelt, gewogen und ihr Trockensubstanzgehalt, sowie ihre chemische Zusammensetzung bestimmt. Da längere Zeit vor jedem Sammeln der Excremente eine ganz gleichmässige Fütterung vorausgegangen war, so durfte wohl angenommen werden, dass in diesem Falle beim Omnivor 3 Tage zur Erlangung einer brauchbaren Durchschnittszahl ausreichen würden.

In der ersten Periode vom 8. Aug. bis zum 8. Octob. hatte das Schwein durchschnittlich pro Tag 352,2 Grm. trockne Stärke und 380,0 Grm. trockne Kleie aufgenommen, in denen nach oben angeführter Analyse folgende Nährstoffmengen enthalten waren:

---

*Bei Zugabe von Fleischmehl producirte ein Schwein die doppelte Menge an lebend Gewicht.

	N-h.	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
Stärke	4,68 Grm.	—	—	345,83 Grm.	1,69 Grm.
Kleie	65,63	12,69 Grm.	24,28 Grm.	258,21	19,19
Summa:	70,31 Grm.	12,69 Grm.	24,28 Grm.	604,04 Grm.	20,88 Grm.

In der Mitte dieser Zeit, nämlich am 8., 9. u. 10. Sept., hatte das Ferkel nachstehende Quantitäten Fäces ausgeschieden:

In 3 Tagen	1163,836 Grm. frisch	276,038 Grm. lufttr.	246,171 Grm. trocken
pro Tag	387,945 „ „	92,013 „ „	82,057 „ „

Die Analyse dieser Fäces ergab für 100 Thle. wasserfreie Substanz folgende Zusammensetzung: Proteïn 22,75 p. c., Aetherextract 8,61 p. c., Rohfaser 13,27 p. c., N-fr. 44,21 p. c., Mineralstoffe 11,16 p. c. In den durchschnittlich pro Tag ausgeschiedenen 82,057 Grm. wasserfreier Fäces waren demnach enthalten:

Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
18,67 Grm.	7,07 Grm.	10,89 Grm.	36,28 Grm.	9,16 Grm.

Es wären demnach von dem Schweine verdaut worden:

	Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr	Mineralst.
pro Tag	51,64 Grm.	5,62 Grm.	13,39 Grm.	577,76Grm.	11,72 Grm.
	73,44 p. c.	44,29 p. c.	55,15 p. c.	95,65 p. c.	56,13 p. c.
In 62 Tagen	3201,68 Grm.	348,44 Grm.	830,18 Grm.	35821,12Grm.	726,64 Grm.

In der zweiten Periode vom 9. October bis zum 3. December hatte das Schwein in Summa 408,0 Pfd. frische Kartoffeln = 106,57 Pfd. Trockensubstanz, und zwar vom 25. Oct. bis zum 3. Decbr. regelmässig pro Tag 4000,0 Grm. frisch = 1044,8 Grm. Trockensubstanz verzehrt. In dieser täglich aufgenommenen Trockensubstanz waren enthalten:

Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
102,49 Grm	5,85 Grm.	29,46 Grm.	859,87 Grm.	47,12 Grm.

Das Schwein hatte in der Mitte dieser Zeit, nämlich am 1., 2. und 3. Novbr. folgende Quantitäten Fäces ausgeschieden:

In 3 Tagen	923,352 Grm. frisch	198,809 Grm. lufttr.	177,247 Grm. trocken
pro Tag	307,784 „ „	64,603 „ „	59,082 „ „

Diese Excremente hatten im trocknen Zustande nachstehende Zusammensetzung: Proteïn 26,94, Aetherextract 7,51, Rohfaser 20,10, N-fr. 21,09, Mineralst. 24,36 p. c. In den durchschnittlich pro Tag ausgeschiedenen 59,082 Grm. wasserfreier Fäces waren demnach enthalten:

Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
15,92 Grm.	4,44 Grm.	11,88 Grm.	12,46 Grm.	14,39 Grm.

Es wären demnach von dem Schweine verdaut worden:

	Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
pro Tag	86,57 Grm.	1,41 Grm.	17,58 Grm.	847,41 Grm.	32,73 Grm.
	84,47 p. c.	24,10 p. c.	59,67 p. c.	98,55 p. c.	69,46 p. c.
In Summa:	4415,1 Grm.	71,91 Grm.	896,6 Grm.	43217,62Grm.	1659,0 Grm.

In der dritten Periode vom 4. Decbr. bis zum 7. Februar des folgenden Jahres hatte das Schwein 594,0 Pfd. frische Kartoffeln = 155,15 Pfd. Trockensubstanz und zwar regelmässig pro Tag 4500,0 Grm. frisch = 1175,4 Grm. Trockensubstanz verzehrt. In dieser täglich aufgenommenen Trockensubstanz waren enthalten:

Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
115,31 Grm.	6,58 Grm.	33,15 Grm.	967,35 Grm.	53,01 Grm.

Das Schwein hatte am Schlusse dieser Zeit, nämlich am 5., 6. und 7. folgende Fäcesmengen ausgeschieden:

In 3 Tagen	689,376 Grm. frisch	139,546 Grm. lufttr.	125,501 Grm. trocken
pro Tag	229,792 „ „	46,515 „ „	41,834 „ „

Die Zusammensetzung dieser Excremente im trocknen Zustande war nachstehende: Proteïn 32,69 p. c., Aetherextract 10,14 p. c., Rohfaser 13,32 p. c., N-fr. 19,72 p. c., Mineralstoffe 24,13 p. c. In den durchschnittlich pro Tag ausgeschiedenen 41,834 Grm. trockner Fäces waren demnach enthalten:

Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
13,68 Grm.	4,24 Grm.	5,57 Grm.	8,25 Grm.	10,09 Grm.

Es wären demnach von dem Schweine verdaut worden:

	Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
pro Tag	101,63 Grm.	2,34 Grm.	27,58 Grm.	959,10 Grm.	42,92 Grm.
	88,13 p. c.	35,56 p. c.	83,20 p. c.	99,15 p. c.	80,98 p. c.
In Summa:	6707,58 Grm.	154,44 Grm.	1820,28 Grm.	63300,0 Grm.	2832,72 Grm.

Während der ganzen Versuchszeit von 184 Tagen hätte demnach das Schwein in Summa folgende Quantitäten verdaut:

Proteïn	Aetherextract	Rohfaser	N-fr.	Mineralst.
14324,36 Grm.	574,79 Grm.	3547,06 Grm.	142338,74 Grm.	2832,72 Grm.

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass das Schwein sein Futter in sehr hohem Maasse verdaut hatte, nämlich die stickstofffreien Stoffe (Stärke) beinahe vollständig, von dem Proteïn mehr als $^3/_4$, ungefähr ebensoviel von den zum grössten Theil aus Alkalien bestehenden Mineralstoffen, dagegen nur etwa $^1/_4$ von dem Fette.* Die pro Tag ausgeschiedene Fäcesmenge war daher erstaunlich gering. Aehnliches wurde übrigens auch bei einem früheren auf hiesiger Versuchs-Station ausgeführten Futterausnutzungsversuche mit Schweinen (Versuchsstationen Bd. 15. 90.) gefunden. Es schied in diesem Falle z. B. das eine der beiden Versuchsschweine bei täglicher Aufnahme von 15,0 Pfd. Grünfutter (Wicken und Hafergemenge) mit 1215,0 Grm. Trockensubstanz, also bei einem Futter, das jedenfalls weniger verdaulich war als gekochte Kartoffeln, durchschnittlich pro Tag nur 181,0 Grm. trockene Fäces aus, während bei Hammeln, die ebenfalls Grünfutter erhielten, immer nahezu die Hälfte der aufgenommenen Trockensubstanz als Fäces entleert wurde (vergl. H. Weiske, Beiträge zur Frage über Weidewirthschaft und Stallfütterung. S. 45).

Um nun andererseits festzustellen, welche Quantität von Fett und Fleisch das Schwein aus den oben angeführten Nährstoffen gebildet hatte, und um hieraus weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, ob das verdaute Eiweiss nach Abzug des Fleischansatzes zur Fettbildung ausreicht, wurde das Kartoffelschwein unter Vermeidung von Verlusten getödtet und sein Gehalt an N-haltigen Bestandtheilen, Fett und Mineralsubstanz ebenso wie bei Ferkel IV analytisch festgestellt, wobei folgendes Verfahren eingeschlagen wurde:

Die Thiere wurden durch Verbluten getödtet, das Blut gesammelt und der todte Körper zerlegt. Magen und Därme wurden sorgfältig entleert und der Inhalt derselben, in Betracht, dass dessen Quantität gegenüber dem im Laufe eines halben Jahres aufgenommenen Futter zu gering, um das Resultat beeinflussen zu können, unberücksichtigt gelassen. Hierauf wurden alle Weichtheile des Thieres von den Knochen getrennt, so dass das gesammte Schwein in Knochen nebst Klauen und

*Die niedrige Zahl für verdautes Fett dürfte wohl dem Umstande mit zuzuschreiben sein, dass die Kartoffelfäces mehr als gewöhnlich in Aether lösliche Stoffwechselproducte enthielten.

„Fleischmasse", der auch Magen, Gedärme, Fell, Herz, Nieren, Lunge etc., kurz alle Bestandtheile excl. Knochen und Klauen, beigefügt waren, zerfiel. Diese „Fleischmasse" wurde mittels eines grossen Wiegemessers unter Vermeidung von Verlusten sorgfältig zerkleinert und von dem gleichmässig gemengten Breie, dem auch das Verblutungsblut beigemischt war, sofort nach dem Wiegen an verschiedenen Stellen Proben zur Analyse genommen.

Von der „Fleischmasse" des Ferkel Nr. IV wurden 4 grössere Quantitäten in Schalen abgewogen und so lange im Dampftrockenschranke stehen gelassen, bis ihr Gewicht constant blieb. Sodann wurde der gesammte, vollständig trockne Inhalt jeder Schale im Porcellanmörser unter Vermeidung von Verlusten möglichst fein zerrieben und mit Aether erschöpfend extrahirt. In der zurückbleibenden fett- und wasserfreien Substanz wurde schliesslich der N-Gehalt nach der Varrentrapp-Will'schen Methode* durch Verbrennen der reinen, sowie auch der mit Zucker gemischten Substanz bestimmt. Vier andere Proben der frischen „Fleischmasse" dienten zur Feststellung des Gehaltes an Mineralbestandtheilen.

Beim Kartoffelschweine musste wegen des weit grösseren Fettgehaltes der „Fleischmasse" ein etwas verändertes Verfahren eingeschlagen werden: 6 in Liebig'schen Trockenröhren abgewogene Proben sollten hier zur Bestimmung der Trockensubstanz (im H-Strome) und des Fettes dienen. Bei der Fettbestimmung wurde zuerst das beim Erwärmen ausschmelzende Fett abgegossen, sodann der Rückstand erschöpfend mit Aether ausgezogen und schliesslich das durch Ausschmelzen und durch Extrahiren gewonnene Fett vereinigt, durch Behandeln mit Aether gereinigt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Drei andere grössere Proben wurden gleichfalls entfettet, die entfettete Substanz wieder gewogen, fein pulverisirt und von diesem gleichmässig gemischten Fleischmehle nochmals Bestimmungen der Trockensubstanz, sowie ausserdem des N u. der Mineralbestandtheile angestellt.

Die Knochen wurden an der Luft trocknen gelassen, gewogen und hierauf in einem grossen eisernen Mörser möglichst fein zerstampft. Von dem gleichmässig gemengten Knochenpulver wurden, wie oben, Proben zur Bestimmung der Trockensubstanz des Fettes und der Mineralbestandtheile genommen, während sich der Gehalt an Knorpel aus der Differenz ergab.

Der Wassergehalt eines jeden Thieres liess sich durch Abzug der trocknen „Fleischmasse", der Knochen, sowie des Magen- und Darminhaltes vom Gesammtgewichte des Körpers berechnen.

Die nach obigem Verfahren erhaltenen Resultate waren folgende:

	Ferkel Nr. IV.	Kartoffelschwein.
Lebend Gewicht zu Anfang	9,25 Kilo	9,20 Kilo
„ „ „ Ende	—	28,25 „
„Fleischmasse" nach d. Zerkleinern (frisch):	6,415 „	16,809 „
„Fleischmasse," trocken:	1,873 „	8,895 „
Knochen nebst Klauen, frisch:	1,042 „	—
„ „ „ lufttrocken:	0,485 „	1,286 „
„ „ „ trocken:	0,434 „	0,988 „

Die Zusammensetzung der trocknen „Fleischmasse" und Knochen war nachstehende:

Fleischmasse.			Knochen.		
Ferkel Nr. IV.		Kartoffelschwein	Ferkel Nr. IV.		Kartoffelschwein
Proteïn	44,35	18,75	Knorpel	41,19	35,50
Fett	45,47	75,43	Fett	5,26	30,80
N-fr.	4,45	4,61	Asche	53,55	33,70**
Asche	5,73	1,21		100,00	100,00
	100,00	100,00			

Ausserdem waren durch Abscheeren von dem Ferkel noch 0,0315 Kilo und vom Kartoffelschwein noch 0,2650 Kilo trockene Borsten erhalten worden, die wohl ohne wesentlichen Fehler direct dem Proteïngehalte eines jeden der beiden Thiere zugerechnet werden dürfen.

Berechnen wir jetzt mit Hülfe dieser Zahlen den Gesammtgehalt des Ferkels

---

*Die Brauchbarkeit dieser Methode für N-Bestimmungen im Fleische etc. ist bekanntlich von Seegen und Nowak (Erdmann's Journ. f. pr. Chem. 7. 200) in Zweifel gezogen worden, während Märcker vollkommen brauchbare Resultate erhielt, was auch bei uns der Fall war.

**Der niedrige Mineralstoffgehalt dieser „Knochen" rührt einfach daher, dass nicht reine Knochensubstanz, sondern die nur oberflächlich von organischen Beimengungen gereinigten Gesammtknochen (incl. Mark), denen noch die Klauen beigemengt waren, zur Untersuchung gelangten.

und Kartoffelschweines an Proteïn, Fett, stickstofffreien Stoffen und Asche, sowie an Wasser und Trockensubstanz, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der beiden Versuchsthiere:

Ferkel Nr. IV.

	In der Fleischmasse	In den Knochen	In den Borsten	In Summa
Proteïn	0,8302 Kilo	0,1793 Kilo	0,0315 Kilo	1,0410 Kilo
Fett	0,8512	0,0228	—	0,8740
N-fr.	0,0843	—	—	0,0843
Asche	0,1073	0,2319	—	0,3392
Trockensubstanz	1,8730	0,4340	0,0315	2,3385
Wasser	—	—	—	6,4535*

Kartoffelschwein.

	In der Fleischmasse	In den Knochen	In den Borsten	In Summa
Proteïn	1,6678 Kilo	0,3507 Kilo	0,2650 Kilo	2,2835 Kilo
Fett	6,7095	0,3043	—	7,0138
N-fr.	0,4101	—	—	0,4101
Asche	0,1076	0,3330	—	0,4406
Trockensubstanz	8,8950	0,9880	0,2650	10,1480
Wasser	—	—	—	16,7020**

Zunächst liefern diese Zahlen einen deutlichen Beweis für die verschiedene Zusammensetzung des Thierkörpers im verschiedenen Lebensalter. Das Ferkel enthält neben viel Wasser wenig Fett; das umgekehrte Verhältniss findet sich dagegen beim Kartoffelschweine. Bei ersterem kommen auf 1 Gewthl. Trockensubstanz 2,76 Gewthle. Wasser und auf 1 Gewthl. Proteïn nur 0,84 Gewthle. Fett; bei letzterem kommen dagegen auf 1 Gewthl. Trockensubstanz nur 1,64 Wasser, aber auf 1 Gewthl. Proteïn 3,51 Gewthle. Fett. Nach Lawes und Gilbert kommen beim mageren Schweine auf 1 Gewthl. Proteïn ca. 2 Gewthle. u. beim sehr fetten Schwein 4 Gewthle. Fett; unser Schwein hätte demnach die Zusammensetzung eines fetten Thieres gehabt. Das Gewicht der Knochen, sowie der Mineralsubstanzen hatte sich verhältnissmässig nur unbedeutend vermehrt. Es dürfte diese Thatsache wohl einfach darin begründet sein, dass ein an Alkalien zwar reiches, aber an Phosphorsäure und Kalk nur armes Futter verabreicht worden war. Trotzdem waren Erscheinungen von Knochenkrankheit in keiner Weise bemerkbar. (Vgl. Zeitschrift für Biologie 7. 179 und 333.)

Ausser Ferkel IV wurde, wie bereits erwähnt, auch Ferkel III mit einem lebend Gewicht von 17,4 Pfd. sofort getödtet und dessen Fettgehalt auf folgende Weise ermittelt:

Zunächst wurde das Thier in nachstehende Theile zerlegt und deren Gewicht festgestellt:

*Nach Abzug der Trockensubstanz + 0,4580 Kilo Magen- und Darminhalt vom lebend Gewicht erhalten.

**Leider ist in Folge eines Versehens das Gewicht des Magen- und Darminhaltes nicht bestimmt worden. Berechnet man dasselbe nach den Resultaten beim Ferkel, so erhält man 1,40 Kilo und mit Hülfe dieser Zahl ergiebt sich obiger Wassergehalt des Kartoffelschweines.

Rumpf	1855,0 Grm.
Fell	1840,0 „
Kopf	540,0 „
Vorderbeine	955,0 „
Hinterbeine	1045,0 „
Magen und Därme (leer)	475,0 „
Leber (265,0) und Lunge (105,0)	370,0 „
Nieren und Blase (85,0) Herz (50,0) Milz (20,0)	155,0 „

Diese einzelnen Bestandtheile wurden mit Wasser ausgekocht, das obenaufschwimmende Fett sorgfältig abgeschöpft und mittels Aether von fremden Bestandtheilen gereinigt. Bei diesem Verfahren wurden folgende Quantitäten Fett, das bei 100° getrocknet war, gewonnen:

Aus dem	Rumpf wurden erhalten	147,188	Grm.	Fett
„ „	Fell	470,723	„	„
„ „	Kopf	6,193	„	„
„ „	Vorderbeinen	9,740	„	„
„ „	Hinterbeinen	6,792	„	„
„ „	Magen und Därmen	2,534	„	„
„ „	Leber und Lunge	0,910	„	„
„ „	Nieren, Herz, Milz	14,698	„	„

Diese ausgekochten Bestandtheile wurden hierauf getrocknet und möglichst fein pulverisirt. Von der gleichmässig gemengten Masse wurden schliesslich Proben abgewogen und erschöpfend mit Aether extrahirt, wobei sich noch nachstehende Fettmengen ergaben:

Aus dem	Rumpf wurden erhalten	54,80	Grm.	Fett
„ „	Fell	4,87	„	„
„ „	Kopf	13,98	„	„
„ „	Vorderbeinen	33,11	„	„
„ „	Hinterbeinen	42,38	„	„
„ „	Magen und Därmen	9,39	„	„
„ „	Leber, Lunge, Nieren, Herz, Milz	9,70	„	„

In Summa hatte das Ferkel demnach folgenden Fettgehalt in seinen verschiedenen Bestandtheilen besessen:

Aus dem	Rumpf wurden erhalten	201,99	Grm.	Fett
„ „	Fell	475,59	„	„
„ „	Kopf	20,17	„	„
„ „	Vorderbeinen	42,85	„	„
„ „	Hinterbeinen	49,17	„	„
„ „	Magen und Därmen	11,92	„	„
„ „	Leber, Lunge, Nieren, Herz, Milz	25,31	„	„
	In Summa	827,00	Grm.	Fett.

Es wären also in dem 17,4 Pfd. schweren Ferkel Nr. III in Summa: 27,0 Grm. und in dem 18,5 Pfd. schweren Ferkel Nr. IV in Summa 874,0 Grm. Fett enthalten gewesen, zwei Resultate, die verhältnissmässig gut übereinstimmen.

Legt man nun die gefundene Zusammensetzung des Ferkels Nr. IV zu Grunde und zieht dieselbe von der für das Kartoffelschwein gefundenen ab, so erhält man die für die Berechnung über Fettbildung nothwendigen Mengen von Protein, Fett und *N*-fr., welche von dem Kartoffelschwein innerhalb der Versuchszeit aus dem verdauten Futter gebildet worden sind.

Zusammensetzung des	Proteïn	Fett	N-fr.
Kartoffelschweines	2,2835 Kilo	7,0138 Kilo	0,4101 Kilo
Ferkels Nr. IV.	1,0410	0,8740	0,0843
In der Versuchszeit producirt	1,2425	6,1398	0,3285
Hiervon ab verdautes Fett der Nahrung		0,5748	
Demnach im Körper gebildet		5,5650	

Es wurden aber im Ganzen 14,3244 Kilo verdauliches Proteïn aufgenommen und nur 1,2425 Kilo Proteïn im Körper angesetzt: es blieben demnach noch 13,0819 Kilo Proteïn zur Fettbildung disponibel. Rechnet man nach HENNEBERG, dass aus 100 Proteïn 51,4 Fett entstehen können, so reichte obiges Proteïn noch zur Bildung von 6,7241 Kilo Fett.

Obschon dieser Versuch einen directen Beweis für die Bildung des Fettes aus dem Proteïn der Nahrung beim Omnivor nicht liefert, so geht doch aus demselben mit Bestimmtheit hervor, dass in diesem Falle und zwar bei sehr eiweissarmer Nahrung das verdaute Proteïn ausreichte, um sowohl den gesammten Fleisch- als auch Fettansatz zu decken. Ob bei stärkerer Production des Thieres, welche vermuthlich nach Verabreichung von einem eiweissreicheren Futter erfolgt wäre, das Proteïn der Nahrung ebenfalls ausgereicht haben würde, um den grösseren Fleisch- und Fettansatz zu decken, soll durch weitere Versuche zu entscheiden versucht werden. (Ztschr. f. Biologie **10**. 1; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Beitrag zur Kenntniss der Ultramarinverbindungen, von G. SCHEFFER. Bei unterdrückter Ultramarinbildung gelingt es, einen gelben Körper zu erhalten, der beim weiteren Fortschreiten der Operation in einen rothen und sodann in einen blauen, das verlangte Ultramarin, übergeht. Die Farbe geht vom rein Gelben allmälig ins Röthlichgelbe durch Roth ins Violette über, von diesem plötzlicher in das Blau, so dass man im Violetten oft wohl ausgebildete Körner von Blau findet. Folgende Analysen veranschaulichen die Zusammensetzung:

		I.	II.	III.	IV.
Das rohe Product enthält:	Na_2SO_4	28,83	24,50	17,95	19,32
Das ausgewaschene enthält:	SiO_2	49,55	46,35	49,38	50,64
	Na	8,97	9,93	11,90	12,00
	Al_2O_3	22,13	23,30	20,35	20,95
	St	13,22	13,96	14,02	13,46
	Sβ	12,27	12,15	12,00	10,05

I. ist Gelb, II. Roth, III. und IV. Blau.

In den vorstehenden Analysen versäumte Vf., die chemisch gebundene von der mechanisch eingemengten Kieselsäure, Sand und unzersetzten Thon zu trennen, was er in späteren Analysen stets gethan, und welche letztere Substanzen sich im Durchschnitte auf 10 p. c. stellen. Unter St versteht er die durch Schmelzen der Verbindung mit Salpeters. u. Kalihydrat erhaltene totale Quantität, unter Sβ die durch Zersetzen der Substanz durch Salzs. im elementaren Zustande zurückbleibende Menge des Schwefels. Gelbes u. rothes Ultramarin, wenn man die fraglichen Substanzen so nennen darf, enthalten keine Spur freien Schwefels, wohl aber blaues, welches entweder durch Schwefelkohlenstoff oder durch Rösten davon befreit wurde. Auffallend ist hierbei die Differenz im Natriumgehalte bei im übrigen fast gleicher Zusammensetzung. Vorliegende Körper wurden aus verschiedenen, wenn auch ähnlichen Mischungen gewonnen. Unwesentliche Bestandtheile, als Kalk, Eisen, Kali sind in der Analyse subtrahirt, sie betragen nie über 0,2 p. c., mit Ausnahme des Eisenoxydes, welches von 0,18 bis 1,90 p. c. schwankte, ohne die Farbe anscheinend zu alteriren. Durch weiter fortgesetzte Untersuchungen hofft Vf. zu einer Berechnung einer Formel gelangen zu können. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1450.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 27. **Chemisches** 8. Juli 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Zur Kenntniss des krystallinischen und amorphen Zustandes, von DUVERNOY. (Schluss folgt). — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Is. Pierre und **Ed. Puchot**, Untersuchungen über das *Schwefelsäuredihydrat.* (Ann. Chim. Phys. [5] **2.** 164; C.-Bl. 1874. 291.)

L. Troost u. **P. Hautefeuille**, Untersuchungen über den *Phosphor.* (Ann. Chim. Phys. [5] **2.** 145; C.-Bl. 1874. 290.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber die *Verbindung des Wasserstoffes mit den Metallen.* (Ann. Chim. Phys. [5] **2.** 273; C.-Bl. 1874. 276. 306.)

E. Jacquemin, Ueber das Verhalten der *Eisensalze zu Pyrogallussäure.* (Ann. Chim. Phys. [5] **2.** 265; C.-Bl. 1874. 326.)

C. Lea, Ueber die Einwirkung von *Licht auf Bromsilber.* Wenn Bromsilber dem Lichte ausgesetzt wird, so erleidet es zuvörderst keine sichtbare Aenderung, erlangt aber die Eigenschaft, durch nachfolgende Behandlung mit Pyrogallussäure u. Alkali tief schwarz zu werden. Ueber die Natur dieser schwarzen Substanz herrschen verschiedene Meinungen. Nach ABNEY besteht dieselbe aus einem Oxyde des Silbers. Vf. hat vor einigen Jahren gezeigt, dass Jodsilber unter gleicher Behandlung wahrscheinlich ein Subjodid oder Oxyjodid giebt; denn wenn man die schwarze Substanz mit Salpetersäure behandelt, so erhält man wieder normales gelbes Jodsilber und ausserdem eine gewisse Menge von Silber in Lösung. Aehnliches hat er jetzt für das Bromsilber dargethan. Die schwarze Substanz, welche durch die Behandlung des belichteten Bromsilbers mit Pyrogallussäure und Alkali erhalten wird, giebt nach der Einwirkung von Salpetersäure ebenfalls normales Bromsilber und salpeters. Silber in Lösung. Daher erklärt er die schwarze Verbindung für ein Subbromid, vielleicht auch für ein Oxybromid; doch scheint ersteres wahrscheinlicher zu sein. (Sill. Americ. Journ. [3] **7.** 482.)

C. Lea, *Löslichkeit gewisser Silbersalze* in Flüssigkeiten, welche *citronens. Natron* enthalten. Die Versuche wurden ausgedehnt auf das oxalsaure, weins. und chroms. Salz. (Sill. Amer. Journ. [3] **7.** 376.)

Aug. Vogel, *Wasserabsorptionsfähigkeit des metallischen Silberpulvers.* Bei der Reduction des Chlorsilbers mittels Zink und Salzsäure erhält man bekanntlich das metallische Silber in der Form eines grauen, sehr porösen, lockeren Pulvers. Wiederholt hatte Vf. Gelegenheit bei quantitativen Bestimmungen zu beobachten, mit welcher ungewöhnlichen Hartnäckigkeit dieses Pulver das Wasser zurückzuhalten vermag. Um die Wasserabsorptionsfähigkeit des Silberpulvers zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge desselben auf einem Papierfilter im Trichter mit Wasser übergossen und nach dem völligen Abtropfen des Wassers wieder gewogen. Die Menge des absorbirten Wassers ergab sich als eine überraschend grosse, nämlich zu 80 p. c., d. h. 100 Thle. Silberpulver hatten 80 Thle. Wasser aufgenommen. Das feuchte Silberpulver wurde hierauf bei 100°C. getrocknet; nach drei Stunden fortgesetzten Trocknens enthielt es noch 15 p. c. Wasser, nach 5 Std. 10 p. c., nach 12 Stunden 7 p. c. Wasser. Es scheint daher beinahe, dass das Silberpulver bei der gewöhnlichen Trocknungstemperatur des kochenden Wassers die letzten Reste seines

Wassergehaltes nicht vollständig abzugeben vermag. Erst bei Steigerung der Temperatur auf 210° C. im Paraffinbade hatte das Silberpulver alsbald sein ursprüngliches Trockengewicht wieder angenommen. Selbstverständlich ist die Grösse der Wasserabsorption von der Porosität des Silberpulvers und somit von der Reductionsmethode des Chlorsilbers abhängig. (N. Rep. Pharm. **23**. 263.)

K. Heumann, *Veränderung des Zinnobers durch das Licht.* Bekannt ist, dass der Zinnober im Lichte allmälig dunkler wird. Vf. hat gefunden, dass dies bei auf nassem Wege bereiteten Zinnober viel rascher stattfindet als bei sublimirtem und dass die Intensität und Schnelligkeit der Schwärzung auch von der Natur der mit dem Zinnober in Berührung befindlichen Flüssigkeit abhängt. Wird sublimirter Zinnober mit Salmiakgeist, Kali- oder Natronlauge übergossen und in einem Porcellanschälchen flach ausgebreitet dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, so nimmt er schon nach wenigen Minuten oberflächlich eine schwarzbraune Farbe an. Allein die dunkel gefärbte Schicht ist so dünn, dass es nicht gelingt, die auf solche Weise veränderte Substanz zu gewinnen. Nass bereiteter Zinnober aber nimmt unter alkalischen Flüssigkeiten im directen Sonnenlichte schon nach wenigen Secunden eine schwarzbraune Färbung an und besteht dann, unter dem Mikroskope betrachtet, aus einem Gemische von schwarzen und rothen Körnchen. Vf. empfiehlt diese momentane Farbenveränderung zu einem *Vorlesungsversuche.* Unter verdünnter Salpetersäure tritt keine Schwärzung ein, unter reinem Wasser langsam. (Ber. Chem. Ges. **7**. 750.)

K. Heumann, *Entschwefelung des Zinnobers* bei niederer Temperatur. Bei einem Versuche, in einem käuflichen Zinnober beigemengtes metallisches Quecksilber durch Berührung mit einem blanken Kupferbleche nachzuweisen, machte Vf die Beobachtung, dass der Zinnober durch Kupfer zersetzt wird. Kupferpulver, unter Zusatz von Wasser mit dem Zinnober gekocht, schwärzt sich bald durch Bildung von Schwefelkupfer und Quecksilber scheidet sich ab. Beim Erwärmen des Productes mit mässig verdünnter Salpetersäure erhält man Kupfer, Quecksilber und Schwefelsäure in Lösung, während ein dunkles Pulver und metallisches Quecksilber in kleinen Kügelchen zurückbleiben. Letztere werden bei fortgesetztem Kochen mit conc. Salpetersäure gelöst, wobei sich fast plötzlich die Farbe des Rückstandes in Weiss umändert. Ueber die Natur dieses Körpers ist Vf. noch nicht im Klaren; er erwähnt, dass das weisse Pulver durch Ammoniak augenblicklich schwarz und durch Kochen mit Salpetersäure wieder weiss wird, ohne dass dabei beträchtliche Mengen von Quecksilber in Lösung gehen. — Zinkstaub wirkt noch energischer auf Zinnober, doch auch hier in verschiedenem Grade, je nach der Darstellungsweise (vergl. die vorige Mittheilung). Die Entschwefelung erfolgt schon durch Kochen des Gemenges mit Wasser unter Bildung von Schwefelzink; sie tritt aber auch unter Zusatz von Salzsäure ein. Vf. theilt ferner mit, dass auch andere Schwefelmetalle durch Zinkstaub bei niederer Temperatur, sowie durch nascirenden Wasserstoff theilweise entschwefelt werden, so z. B. Schwefelkupfer. (Ber. Chem. Ges. **7**. 752.)

4. Organische Chemie.

L. Henry, Ueber die Additionsproducte der *unterbromigen Säure mit den Allylverbindungen* und über die dreifachen *Glycerinderivate* im Allgemeinen, $C_3H_5XX'X''$. Die unterbromige Säure verbindet sich, wie die unterchlorige Säure, mit den Allylderivaten u. giebt damit ein Glycerinbromhydrin, $C_3H_5X(OH)Br$. Vf. beschreibt hier nur das *Chlorobromhydrin*, $C_3H_5Cl(OH)Br$, welches aus Chlorallyl und unterbromiger Säure entsteht. Dasselbe ist äusserlich identisch mit den schon bekannten Producten derselben Zusammensetzung. Es siedet bei 197° (nicht corr.), seine Dichte bei 11° ist gleich 1,759; Dampfdichte 5,62 (ber. 5,90). Es giebt mit Salpetersäure nacheinander ein *Chlorbromnitrin*, $(C_3H_5)Cl.Br(NO_3)$, und eine *Chlorobrompropionsäure*, $C_3H_4ClBrO_2$, welche bei 215° siedet und bei 37° schmilzt. Hiernach existiren drei Chlorbromhydrine: eins von Reboul, durch Anheftung von Bromwasserstoff- oder Chlorwasserstoffsäure an das Epichlor- oder Epibromhydrin dargestellt; das zweite durch Anheftung von unterchloriger Säure an Allylbromid erhalten (s. des Vf's. frühere Mittheil.), und das dritte durch unterbromige Säure aus Allylchlorid gewonnen. Hiermit hält Vf. seine schon früher entwickelte Ansicht von der Existenz dreier verschiedener Varietäten von Glycerinderivaten:

1. $CH_2X.CHX'.CH_2X''$. 2. $CH_2X'.CHX.CH_2X''$. 3. $CH_2X\,CHX''CH_2X'$

für erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 757.)

L, Henry, Ueber die *Chlorobrompropionsäure.* Da die Propionsäure die Constitution $CH_3.CH_2.COOH$ hat, so kann man theoretisch vier Chlorobrompropionsäuren ableiten:

1. $COOH.CHCl.CH_2Br$. 2. $COOH.CHBr.CH_2Cl$
3. $COOH.CClBr.CH_3$. 4. $COOH.CH_2.CHClBr$.

Vf. hat über diese Producte Untersuchungen anstellen lassen:

Massalski studirt gegenwärtig die beiden ersten, die durch Oxydation der beiden Glycerinchlorobromhydrine $C_3H_5Cl + (OH)Br$ und $C_3H_5Br + (HO)Cl$ mit Salpetersäure er-

halten werden (s. d. vorige Mitth.). Diese Producte gleichen sich in physikalischer Beziehung, wie die beiden Chlorobromhydrine selbst. Es sind feste krystallisirbare Körper, die gegen 210—215° unter geringer Zersetzung sieden. Das Oxydationsproduct des Chlorobromhydrins, $C_3H_5Cl + (OH)Br$, krystallisirt leichter als das andere und scheint gegen 37° zu schmelzen. Es ist zu bemerken, dass die Dichlorpropionsäure, $CH_2Cl.CHCl.COOH$, bei 50° schmilzt, während die correspondirende Dibrompropionsäure, $CH_2Br.CHBr.COOH$, bei 65° schmilzt.

Die beiden anderen Säuren lassen sich ohne Zweifel durch Einwirkung von Brom auf die Monochlorpropionsäure, $CH_3.CHCl.COOH$ und $CH_2Cl.CH_2.COOH$, erhalten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 758.)

L. Henry, Ueber das *Radical Propargyl*. Wie das Allyl, C_3H_5, dreiwerthig und zugleich in nicht gesättigten Verbindungen einwerthig ist, so muss das Propargyl, C_3H_3, fünfwerthig und zugleich in nicht gesättigten Verbindungen dreiwerthig und einwerthig auftreten können: $(C_3H_3)X$, $(C_3H_3)X_3$ und $(C_3H_3)X_5$. Vf. hat Vertreter dieser drei Verbindungsreihen, namentlich die 3 Bromüre C_3H_3Br, $C_3H_3Br_3$ und $C_3H_3Br_5$ erhalten. — Da der Propargylalkohol $CH_2OH.C:CH$ ist (was Vf. demnächst in einer Arbeit über die Propargylverbindungen beweisen wird), so müssen diese 3 Producte durch die Formeln

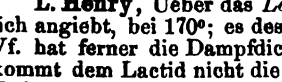
1. $CH_2Br.C:CH$ 2. $CH_2Br.CBr:CHBr$ und 3. $CH_3Br.CBr_2.CHBr_2$

dargestellt werden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 761.)

L. Henry, Ueber die *Alkoholderivate des Chlorals*. Man weiss, dass das Chloral sich mit Energie mit Wasser und Alkoholen verbindet. Vf. hat nachgewiesen, dass diese Verbindungen, die bis jetzt noch sehr beschränkt sind, nur besondere Fälle einer allgemeinen Regel sind: das wasserfreie Chloral verbindet sich leicht mit den Hydroxyden der positiven Radicale im Allgemeinen oder genauer mit den Hydroxylverbindungen mit alkoholischer Function, welches ihre Atomicität und welches ihre Function ausser der des Alkoholes auch sein möge. Vf. hat dies an zahlreichen Alkoholverbindungen von ganz verschiedener Natur und Function nachgewiesen. Die Reaction vollzieht sich immer in demselben Sinne und das gebildete Product kann durch die allgemeine Formel $CCl_3—CH\begin{matrix}O(X)\\OH\end{matrix}$ ausgedrückt werden, wo X das Radical des Alkohols oder vielmehr das Fragment der organischen Verbindung, die das alkoholische Hydroxyl einschliesst, vorstellt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 762.)

N. Menschutkin, Ueber *oxalursaures Kalium*. Die Bildung des oxalursauren Kaliums aus der Parabansäure geht unter verschiedenen Bedingungen vor sich. Die Parabansäure wird durch alkoholisches Kali in oxalurs. Kalium übergeführt; das letztere bildet sich auch durch Einwirkung wässerigen Alkoholes oder von Wasser auf das parabans. Kalium. Den letztangeführten Vorgang hat Vf. öfter beobachtet. Wird parabans. Kalium in Wasser gelöst, so erfolgt, wenn die Lösung nicht zu schwach ist, nach Verlauf von wenigen Stunden die Bildung schön ausgebildeter Krystalle des gewässerten oxalursauren Kaliums, $C_3H_3KN_2O_4 + H_2O$. Das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben. Das Salz ist schwer in Wasser löslich und mit grosser Krystallisationsfähigkeit begabt. Kleine Quantitäten desselben geben schön ausgebildete Krystalle. Das gewässerte Salz verwittert an der Luft, doch ungemein langsam: ein Präparat, seit mehr als einem Jahre dargestellt, zeigte blos einzelne verwitterte Krystalle. Die Untersuchung der krystallinischen Form dieses Salzes wurde von **M. Erofejeff** ausgeführt. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an: a:b:c = 1:0,6014965 . . . . : 0,5393226 . . . . (Ann. Chem. Pharm. **172**. 89.)

L. Henry, Ueber das *Lactid*. Das Lactid schmilzt bei 121°, nicht, wie man gewöhnlich angiebt, bei 170°; es destillirt bei 255° (nicht corr.) unter einem Drucke von 757 Mmtr. Vf. hat ferner die Dampfdichte des Lactids im Mittel gleich 4,81 gefunden. Demnach kommt dem Lactid nicht die Formel $C_3H_4O_2$, sondern $C_6H_8O_4$ (Dampfdichte ber. 4,96) zu. Es ist ohne Zweifel eine Aetherverbindung und nicht ein Säureanhydrid, was die Einwirkung von Ammoniak beweist; aber es ist eine Dilactidverbindung und hat die Formel



$H_3.CH.CO\ CO.CH.CH_3$. Mit trocknem Ammoniak giebt es Lactamid, $CH_3—CH(OH)CO$

(H_2N), welches bei 74° schmilzt und identisch mit dem ist, das man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylacetat erhält. — Dieser Auffassung von der Constitution des Lactids entsprechend ist die trockne Destillation der Milchsäure als eine wirkliche Aetherbildung aufzufassen, welche zwischen 2 Mol. Milchsäure stattfindet, indem diese in zwei Phasen mit Elimination von Wasser nach einander als Säure und als Alkohol wirken. Gegen 140 bis 150° bildet sich das Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}H_5$. Wird dieses dann auf 200—250° erhitzt, so ätherificirt es sich selbst auf eigene Kosten und giebt das Lactid, $C_6H_8O_4$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 753.)

H. Schiff, Ueber *Laurostearin*. Das Lorbeerfett ist zuerst von Marsson (1842) u. dann von Stenhouse (1845) analysirt, und die Analysen stimmen genau mit der Formel

$C_3H_4(OC_{12}H_{23}O)_2$, wonach dasselbe als ein Derivat des Propylglykoles aufzufassen wäre. Da aber nun die eigentlichen Fette als dreisäurige normale Glycerinäther anzusehen sind, so sah sich Vf. veranlasst, nach den Ursachen dieser anscheinenden Abnormität zu forschen. Er fand, dass, wenn man jene Analysen, die noch nach dem Atomgewichte von Liebig u. Redtenbacher C = 75,854 (oder C = 6,063 für H = 1) berechnet sind, auf das Atomgewicht C = 12 umrechnet, man Zahlen erhält, die mit der Zusammensetzung eines *Trilaurylglycerins* vollkommen übereinstimmen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 781.)

M. Nencki, Ueber das *Guanamin*. Essigs. Guanadin zersetzt sich zuerst unter Entwickelung von Wasser und Essigsäure; bei 228—230° bleibt dann die Temperatur constant. Lässt man nach $^1/_4$ Stunde erkalten und zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus, so scheidet sich aus letzterem nach dem Erkalten eine Gallerte aus, welche die essigsaure Verbindung eines neuen basischen Körpers, Guanamin, ist. Das Guanamin hat die Zusammensetzung $C_6N_5H_7$ und ist eine sehr schwach alkalisch reagirende Base, die mit Säuren und Salzen leicht und schön krystallisirende Salze liefert. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, sehr leicht dagegen in heissem, auch in Alkohol löst sie sich gut auf. Aus der wässerigen Lösung rasch abgekühlt krystallisirt sie in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Beim langsamen Erkalten bilden sich öfters mehrere Centimeter grosse blättrige Krystalle oder auch Nadeln des rhombischen Systems. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das sie jedoch schon an der Luft getrocknet verlieren. Vf. hat folgende Salze dargestellt: das salzsaure, salpetersaure, essigsaure Guanamin und das Platindoppelsalz. (Ber. Chem. Ges. **7**. 775.)

N. Menschutkin, Ueber die *Salze der Parabansäure*. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 73; C.-Bl. 1873. 422 und 1874. 230.)

M. Nencki, Ueber *Sulphoharnstoff-Oxalsäureäther*. Eine solche Verbindung entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Sulphoharnstoff auf Oxalsäureäther; sie ist eine Molekularverbindung von der Zusammensetzung: $(CSN_2H_4)_2C_2O_2(C_2H_5O)_2$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 779.)

Waselsky, Ueber die Darstellung von *Jodsubstitutionsprodukten* nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd. Vf. hat diese, von ihm im Verein mit Hlasiwetz zuerst beschriebene Methode an einer grossen Anzahl von organischen Verbindungen der verschiedensten Art versucht, und als eine, wenngleich nicht ausnahmslose, Regel gefunden, dass es fast nur die sogenannten aromatischen und diesen nahe stehende Verbindungen sind, die so jodirt werden können. Die Methode erwies sich wirkungslos bei den anderen Gruppen und Reihen angehörigen Substanzen. Vf. beschreibt ferner ausführlich die auf diese Weise dargestellten Jodsubstitutionsproducte der drei isomeren Säuren: Salicylsäure, Oxy- und Paraoxybenzoësäure, dann die ihrer Nitroverbindungen, und die der Nitroverbindungen anderer verwandter Substanzen. (Wien. Anz. 1874. 120.)

Leop. Rügheimer, Ueber den *normalen Phenylpropylalkohol* und das *Allylbenzol*. Vf. giebt jetzt eine ausführlichere Mittheilung über die Anwandlung des Zimmtalkohols in Phenylpropylalkohol (vgl. C.-Bl. 1873. 435), sowie über die Oxydation des letzteren zu *Phenylpropionsäure* (Hydrozimmtsäure). Der genannte Alkohol bildet ein dickflüssiges, vollkommen farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von 1,008 spec. Gewicht bei 18°. In Wasser ist er etwas löslich, mit Alkohol, Aether und Eisessig fast in jedem Verhältniss mischbar. Er siedet constant bei 235° (nicht corr.) und erstarrt bei —18° nicht. Dass der Phenylpropylalkohol wirklich aus reinem Zimmtalkohol entsteht, wurde durch einen directen Versuch dargethan.

Vf. hat ferner die von Fittig u. Krügener begonnenen Versuche über die Bildung des *Allylbenzols* durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Zimmtalkohol (C.-Bl. 1873. 435) fortgesetzt, ohne wesentlich neue Thatsachen hinzuzufügen. Das Allylbenzol C_9H_{10} ist im reinen Zustande eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, deren Siedepunkt ungefähr bei 165° liegt; es ist homolog mit dem Styrol und muss nach seiner Entstehung die a. a. O. angegebene Constitution haben. Es verbindet sich direct mit Brom zu *Allylbenzoldibromid*. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 122.)

Rud. Fittig, Versuche zur *Synthese des Allylbenzols*. Wenn der in der vorigen Mittheilung erwähnte Kohlenwasserstoff wirklich die Formel $C_6H_5 - CH = CH - CH_3$ hat, so muss er verschieden von dem eigentlichen Allylbenzol d. h. von dem Kohlenwasserstoff sein, der entstehen wird, wenn es gelingt, die Allylgruppe in das Benzolmolekül einzuführen. Denn dem so gebildeten Körper muss die Formel $C_6H_5 - CH_2 - CH = CH_2$ zukommen. Indessen waren alle Versuche, den Körper auf synthetischem Wege zu gewinnen, ohne Erfolg. Dagegen scheint der von Chojnacki (C.-Bl. 1873. 483) durch Erhitzen von Benzol mit Jod- oder Bromallyl und Zink erhaltene Kohlenwasserstoff der gesuchte Körper zu sein. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 132.)

Osc. Doebner, Ueber die *Cyan-* und *Carboxylderivate des Diphenyls*. Bei ihrer Untersuchung über das Phenanthren haben Fittig und Ostermayer (C.-Bl. 1873. 322) durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes eine von ihnen als *Diphensäure* bezeichnete Säure $C_{14}H_{10}O_4$ erhalten, welche ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten nach

als eine Dicarbonsäure des Diphenyls aufgefasst werden muss; es gelang ihnen ferner durch indirecte Entziehung von Kohlensäure die Diphensäure in die einbasische *Phenylbenzoesäure*, $C_{15}H_{10}O_2$, zu verwandeln, aus welcher durch Erhitzen mit Kalk Diphenyl erhalten wurde, und welche deshalb als eine Monocarbonsäure des Diphenyls anzusehen ist. Aus dem Diphenyl selbst sind durch Synthese bis jetzt keine derartigen Säuren dargestellt. Da es nun von Interesse war, zu erfahren, ob die durch Einführung von Carboxyl in das Diphenyl-Molekül entstehenden Säuren identisch und nur isomer mit den Säuren aus Phenanthren sein und, wenn letzteres der Fall war, in welcher Beziehung sie zu denselben stehen würden, so hat Vf. zur Erörterung dieser Frage folgende Versuche ausgeführt.

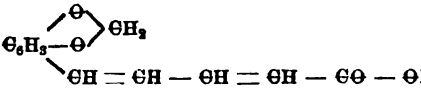
Reines Diphenyl wurde zur Einführung von Carboxyl zuerst durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Diphenylmonosulphosäure umgewandelt, das Kaliumsalz derselben mit überschüssigem Cyankalium vorsichtig erhitzt, wodurch man *Monocyandiphenyl*, $C_{12}H_9CN$ (unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 84—85° schmelzend, unzersetzt flüchtig) erhielt, und letzteres endlich wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali in das Kaliumsalz der *Diphenylcarbonsäure*, $C_6H_5 - C_6H_4 . CO . OH$, übergeführt. Diese ist in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich, in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Alkohol oder einem bei Siedehitze gesättigten Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt sie in büschelförmig gruppirten farblosen Nadeln, die in der Regel mehrere Centimeter lang sind. Ihr Schmelzpunkt wurde constant zwischen 218—219° gefunden; bei höherer Temperatur sublimirt sie in schönen, langen, glänzenden Nadeln. Von dieser Säure wurden dargestellt das Barium-, Calcium-, Magnesiumsalz und der Aethyläther. Die Säure lässt sich mit grosser Leichtigkeit wieder in Diphenyl zurückverwandeln. Die meisten Salze liefern beim Glühen für sich Diphenyl. Vollkommen glatt und ohne nachweisbare Bildung von Nebenproducten erfolgt die Umwandlung beim Erhitzen eines innigen Gemenges der trockenen Säure mit überschüssigem Kalk. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein, schmolz constant bei 70° und besass alle Eigenschaften des Diphenyls. — Ein Vergleich der Diphenylcarbonsäure mit der aus Phenanthren erhaltenen Phenylbenzoesäure zeigte, dass beide vollständig verschieden von einander sind. Dagegen ist kaum daran zu zweifeln, dass die erstere mit der von Schultz (C.-Bl. 1873. 499) aus Diphenylbenzol durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Diphenylcarbonsäure identisch ist. Indem Vf. ferner das Diphenyl nach den Angaben von Fittig in Diphenyldisulphosäure umwandelte, erhielt er durch analoge Behandlung *Dicyandiphenyl*, $C_{12}H_8(CN)_2$ (schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, beim Erkalten der Lösung in dünnen farblosen verästelten Nadeln krystallisirend, in Wasser unlöslich, bei 235° schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend) und hieraus durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° *Diphenylcarbonsäure*, $C_{12}H_8(COOH)_2$; dieselbe bildet ein weisses amorphes Pulver, welches der Terephtalsäure täuschend ähnlich und wie diese in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich ist; sie schmilzt nicht, sublimirt nicht und zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur. Die Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze unlöslich. Es wurden dargestellt das Barium-, Calcium-, Silbersalz und der Aethyläther. Auch diese Säure spaltet sich beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk glatt in Diphenyl und Kohlensäure. Von der isomeren Diphensäure aus Phenanthren ist die Diphenyldicarbonsäure in allen ihren Eigenschaften verschieden. (Ann. Chem. Pharm. **172.** 109.)

Jos. Schreder, Ueber die *Oxydationsproducte des Colophoniums und des Terpentinöles.* Ueber den ersten Theil dieser Arbeit ist bereits früher berichtet (C.-Bl. 1873. 500). Zu ergänzen ist noch, dass Vf., nachdem er die dort erwähnte amorphe, harzartige Säure, welche nach der Abscheidung der Isophtalsäure und der Trimellithsäure erhalten worden war, abermals mit Salpetersäure behandelt hatte, eine, wenn auch kleine Menge einer Rohkrystallisation erhielt, die zum kleineren Theil aus Trimellithsäure, der Hauptmasse nach aber aus Terebinsäure bestand, welche schon Bromeis (Ann. Chem. Pharm. **37.** 297) als Oxydationsproduct des Colophoniums beschreibt. Indem Vf beschäftigt war, auch die Oxydationsproducte des Terpentinöles durch Salpetersäure genauer zu untersuchen, erschien inzwischen die Arbeit von Williams über die Terebinsäure (C.-Bl. 1873. 661). Deshalb beschränkt er sich darauf, die bei dieser Gelegenheit gemachten Beobachtungen kurz mitzutheilen. Man erhält nach einer stürmischen Reaction eine Flüssigkeit und einen darin vertheilten weissen Schlamm. Erstere giebt nach Abscheidung des Schlammes beim Eindampfen Krystalle von Terebinsäure, letzterer ist *Terephtalsäure*. Williams konnte keine Terephtalsäure auffinden; für den Vf. steht das Auftreten derselben ausser allem Zweifel. Dagegen hat er unter den Producten keine Oxalsäure aufgefunden. (Ann. Chem. Pharm. **172.** 93.)

E. v. Sommaruga und **Skraup,** Untersuchung der Einwirkung von *Cyankalium auf Dinitrobenzoësäure.* Bei diesen Untersuchungen hat sich ergeben, dass diese Körper in alkoholischer Lösung auf einander wirken und zur Entstehung einer *Purpursäure* Veranlassung geben. Die Reindarstellung der Salze dieser Säure dürfte jedoch auf grössere

Schwierigkeiten stossen als bei allen bis jetzt dargestellten Purpursäuren. (Wien. Anz. 1874. 118.)

Rud. Fittig u. **W. H. Mielck,** Untersuchungen über die *Constitution des Piperins* und seiner Spaltungsproducte *Piperinsäure* und *Piperidin*. 4. Abhandlung: Ueber die *Constitution der Piperinsäure*. Als Schlussresultat dieser umfangreichen Untersuchungen geben die Vff. für die Piperinsäure die Formel



welche mit den vielen zum Theil sehr merkwürdigen Reactionen übereinstimmt. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 134.)

Fr. Rochleder u. **Strauss,** Ueber das *Dihydrocinchonin*. Schon vor 5 Jahren hat R. über die Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf Caffeïn, Cinchonin u. Chinin eine Reihe von Versuchen angestellt. Bei der Einwirkung von Wasserstoff, der aus Zink u. Schwefelsäure entwickelt wird, auf Cinchonin hat er eine leicht in Aether lösliche, amorphe Base erhalten. Gintl und R. haben gefunden, dass diese Base höchst wahrscheinlich der Formel $C_{20}H_{26}N_2O$ entsprechend zusammengesetzt sei. Da dieser Körper sich sehr leicht oxydirt, so ist es wahrscheinlich, dass Schützenberger zu seinen Analysen einen schon durch den Sauerstoff der Luft veränderten, also sauerstoffreicheren Körper verwendet habe. Die Vff. haben nun die *Oxydationsproducte dieses Dihydrocinchonins* zu untersuchen begonnen. Um Anhaltepunkte zu gewinnen, wurde auch das Cinchonin selbst der Oxydation unterzogen und, nebenbei bemerkt, eine in diamantglänzenden Prismen krystallisirte Base erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ entspricht. Während der langen Pause, die in dieser Untersuchung durch äussere Verhältnisse eingetreten war, sind Untersuchungen von Zorn in Kolbe's und von Weidel in Hlasiwetz' Laboratorium angestellt worden. Da aber die Substanzen, die von Zorn und Weidel erhalten wurden, von den Producten, die R. erhielt, verschieden sind, und auch von Letzterem mit anderen Mitteln hergestellt wurden, so wird diese Untersuchung fortgesetzt. (Wien. Anz. 1874. 119.)

Fr. Rochleder, Ueber das *Hesperidin*. Unter diesem Namen findet man in chemischen Werken eine Substanz aufgeführt, welche von verschiedenen Autoren verschieden beschrieben wird, so dass es dem Vf. schien, als wären hier unter gemeinsamem Namen zwei verschiedene Körper zusammengeworfen. Es ist ihm nun gelungen beider Körper habhaft zu werden und wird es bald möglich sein, über ihre Natur ins Reine zu kommen. (Wien. Anz. 1874. 119.)

E. v. Sommaruga u. **Egger,** Ueber die *Bestandtheile der Aloë*. Man kennt viele durch Einwirkung von Reagentien auf Aloë entstehende Producte mehr oder minder genau, aber weiss beinahe nichts über die Bestandtheile der Aloë, die Muttersubstanzen der aus Aloë dargestellten Substanzen. v. S. hat das *Aloïn* in Arbeit genommen, welches von Egger aus Aloë soccotrina dargestellt hatte. Dieses Aloïn ist kein Glykosid und von dem Nataloïn und dem Aloïn der Barbadosaloë verschieden. Der Schmelzpunkt des *Soccotraloïn* liegt bei 118 bis 120° C., d. h. die Masse des Aloïns erweicht bei dieser Temperatur, der Schmelzpunkt des Aloïns aus Barbadosaloë wird zu 150° C. angegeben. Das Soccotraloïn ist in Aether viel weniger löslich als das Barbadaloïn. Für das letztere fand Stenhouse Zahlen, welche der Formel $C_{17}H_{18}O_7$ entsprechen. Die Zahlen, welche bei der Analyse des Soccotraloïns erhalten wurden, entsprechen der Formel $C_{15}H_{16}O_7$. Das Nataloïn hat nach Tilden eine Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{25}H_{28}O_{11}$ ausgedrückt werden kann und das Acetylderivat ist $C_{25}(C_2H_3O)6H_{22}O_{11}$ oder $C_{37}H_{40}O_{17}$. Allein die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ erfordert genau dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Formel $C_{25}H_{28}O_{11}$ und die Formel $C_{24}H_{26}O_{11}$ oder $C_{16}(C_2H_3O)_4H_{14}O_7$ eben dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Formel $C_{37}H_{40}O_{17}$. Die Zahlen, welche Stenhouse für das Barbadaloïn gefunden hat, das von Smith in der Barbadosaloë entdeckt wurde, stimmen zur Formel $C_{17}H_{20}O_7$ ebenso nahe wie zur Formel $C_{17}H_{18}O_7$ und es erscheint somit höchst wahrscheinlich, dass

Barbadaloïn $C_{17}H_{20}O_7$, Nataloïn $C_{16}H_{16}O_7$ und Soccotraloïn $C_{15}H_{16}O_7$

Glieder einer homologen Reihe sind, Grund genug, sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Mit Kali geschmolzen gibt das Nataloïn, wie Tilden angiebt, Paraoxybenzoësäure und β Orcin $= C_8H_{10}O_2$. Das neben Paraoxybenzoësäure entstehende Orcin $= C_7H_8O_2$, welches Hlasiwetz beim Schmelzen von Soccotrinaloë mit Kali erhielt, entsteht offenbar aus dem Soccotraloïn. Das Barbadaloïn giebt mit Salpetersäure, wie angegeben wird, *Chrysamminsäure* neben Oxalsäure u. Pikrinsäure, das Nataloïn nur Oxalsäure u. Pikrinsäure u. keine Chrysamminsäure. — Das Aloïn der Soccotrinaloë gab mit Salpetersäure behandelt Oxalsäure und Aloëtinsäure. Die Soccotrinaloë giebt mit Salpetersäure neben Aloëtinsäure Chrysamminsäure und Oxalsäure. Die Chrysamminsäure gelang es in einem, den Beschreibungen dieser Säure nach zu urtheilen, bis jetzt noch unbekannten Grade von Rein-

heit darzustellen, nicht als goldglänzenden Sand, wie der Name sagt, sondern in goldglänzenden Nadeln. Ihre Zusammensetzung wurde der Formel des Tetranitrodioxyanthrachinon entsprechend gefunden. Die Beschreibung der Darstellungsmethode der Aloëtinsäure und *Chrysamminsäure*, der Eigenschaften, Zersetzungs- und Umsetzungsproducte und Verbindungen derselben werden der Gegenstand besonderer Abhandlungen sein. Die Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Soccotraloïn liefert ein dem Purpurin des Krapp ähnliches Product. Die Behandlung des Aloïn mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren, die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in alkoholischer Lösung, sowie mit Kalihydrat sind in Angriff genommen.

Egger hat die Trennung der übrigen Bestandtheile der Aloë, die das Aloïn begleiten, vor einem halben Jahre begonnen. (Wien. Anz. 1874. 115.)

Joh. Skalweit, Ueber die *Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase.* Als Strecker Cinchonin zuerst mit Brom behandelte und dem hierbei entstehenden Bromsubstitutionsproducte durch Kochen mit Kalilauge das Brom wieder entzog, erhielt er eine dem Chinin zwar isomere, aber in den Eigenschaften sowohl von Chinin als Chinidin durchaus verschiedene Base, welche er *Oxycinchonin* nannte (C.-Bl. 1863. 32). Vf. hat das Cinchonidin analog behandelt und dabei zuerst das Bromwasserstoffsalz eines Bromsubstitutionsproductes, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O + 2HBr$, erhalten, welches dann nach der Behandlung mit Kalilauge eine schön krystallisirte Oxybase, *Dioxycinchonidin*, $C_{20}H_{24}N_2O_3$, lieferte. Die Base hat die gleiche Zusammensetzung wie das von Schützenberger durch Kochen von schwefels. Chinin mit salpetrigsaurem Kali dargestellte Oxychinin (C.-Bl. 1858. 678). Das einfach schwefelsaure Salz krystallisirt in schönen, stark lichtbrechenden weissen Blättchen mit 2 Aeq. Krystallwasser; löst man es in verdünnter Schwefelsäure und stellt es einige Tage über Vitriolöl, so schiessen am Rande des Glases harte Krystallgruppen an, welche das saure Salz der Oxybase darstellen. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz. (Ann. Chem. Pharm. **172.** 102.)

Fr. Rochleder und **E. v. Sommaruga,** Ueber die *Chinovasäure.* R. theilt vorläufig mit, dass eine solche Untersuchung begonnen worden ist. (Wien. Anz. 1874. 118.)

C. Graebe, Ueber das *Chrysochinon.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 782.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Fr. Haberlandt, Die oberen und unteren Temperaturgrenzen für die *Keimung der wichtigeren landwirthschaftlichen Sämereien.* (Landw. Vers.-St. **17.** 104.)

H. Spirgatis, Ueber die Identität des aus der Wurzel von Convolvulus Scammonia Linn. dargestellten *Scammonin* mit dem aus Aleppischem Scammonium gewonnenen. (N. Rep. Pharm. **23.** 260.)

Prillieux, Ueber die *Färbung und das Grünwerden der Neottia Nidus avis.* Fast sämmtliche phanerogamische Pflanzen, denen das Chlorophyll fehlt, sind Schmarotzer; aber ein Glied aus der Familie der Orchideen, Neottia Nidus avis, macht von dieser allgemeinen Regel eine sehr bemerkenswerthe Ausnahme, denn, obwohl dem Ansehen nach ganz frei von Grün und durchweg braungelb gefärbt, ist sie doch kein Parasit. Wiesner beobachtete indessen, dass Exemplare dieser Orchidee, welche er behufs ihrer Conservirung in Weingeist gelegt hatte, sich grün färbten und sodann ihre grüne Farbe der Flüssigkeit mittheilten; er schloss hieraus, dass die Pflanze in der That Chlorophyll enthalte, welches dieselbe Rolle spiele wie in den grünen Pflanzen. Wenn man ein Blumenblatt der Neottia unter dem Mikroskope betrachtet, so findet man, dass die braune Farbe von sehr kleinen braunen Körpern herrührt, welche die Form krystallinischer, meist dreieckiger, höchstens 10 bis 15 Tausendstel Millimeter langer Flitterchen haben. Dieselben sind proteïnartiger Natur und ähneln den Krystalloiden, die man mitunter in den Samen bemerkt hat. Viele Materien haben die Eigenschaft, wenn sie auf die solche Krystalloide enthaltenden Zellen energisch einwirken, nicht nur jene zu verunstalten, sondern sie auch grün zu färben. Auf dieser Modification der braunen Krystalle beruht nach Prillieux das Erscheinen der grünen Farbe, welche Wiesner an den in Weingeist liegenden Pflanzen bemerkt hat. Weingeist, Aether, Benzin, Säuren, Alkalien und kochendes Wasser besitzen die Fähigkeit, die grüne Farbe bei der Neottia hervorzurufen. Bringt man die grün gewordene Pflanze in eine Flüssigkeit, worin das Chlorophyll löslich ist, so färbt sie sich bald grün, und diese Lösung besitzt die charakteristischen optischen Eigenschaften der Chlorophyllösungen. Nach Pr. präexistirt das Chlorophyll nicht in der genannten Pflanze; er glaubt vielmehr, dass jene Krystalloide sich beim Grünwerden in Chlorophyll umwandeln. (Journ. Pharm. Ch. **18**; Arch. Pharm. [3] **4.** 437.)

Attfield, Abwesenheit des *Morphins in den Blumenblättern des Papaver Rhoeas.* Im Widerspruche mit den Angaben Anderer (Garrod, Bentley) hat Vf. durch Versuche nachgewiesen, dass in den Blumenblättern der genannten Pflanzen kein Morphin vorkommt. Wenn es nun nicht unwahrscheinlich ist, dass dieses Alkaloid in den übrigen Theilen des Papaver Rhoeas vorkommt, so haben diese Versuche auch noch ein physiologisches Inter-

esse und fordern zur Prüfung der Blumenblätter von Papaver somniferum auf. Jedenfalls wird man von nun an darauf verzichten müssen, den Syrupus Papaveris Rhoeados in eine Kategorie zu stellen mit dem Syrupus albi s. Diacodion, wie das wohl hie und da von Aerzten geschehen ist. (Arch. Pharm. [3] **4**. 438.)

Enders, *Syrupus Amygdalarum siccatus*. Bei der Darstellung des Mandelsyrups nach der Pharmakopöe soll neben den süssen Mandeln eine etwas kleinere Menge bitterer Mandeln zur Emulsion verwendet werden, was wohl nur geschieht, um dem Syrup einen kleinen Gehalt an Blausäure und Bittermandelöl zu geben. Vf. hat einen fertigen Syrup auf Blausäure geprüft, doch darin kaum Spuren derselben gefunden. Zusatz von bitteren Mandeln ist daher resultatlos. Er ersetzt bei der Darstellung der Emulsion die bitteren Mandeln durch süsse und verfährt folgendermaassen. 20 Gewthle. Mandeln werden mit destillirtem Wasser zur Emulsion gestossen, wobei, um die Mandeln möglichst auszuziehen, weit mehr Wasser verwendet wurde als vorgeschrieben. Die fertige Emulsion wurde mit 72 Thln. Zucker in einer Porcellanschale im Dampfbade unter Umrühren rasch zur Trockne verdampft, der Rückstand zu Pulver gerieben u. in Arzneigläser mit Korkverschluss gefüllt; es waren hierbei 82 Gewthle. trocknen Pulvers erhalten worden. Werden 82 Thle. desselben mit 4 Thln. Aq. Amygdali, 6 Thln. Aq. flor. Aurant. und 25 Thln. destillirtem Wasser erwärmt, so wird daraus ein Syrup erhalten, der dem Syr. Amygdalarum der Pharmakopöe völlig gleicht. Das auf obige Weise gewonnene Pulver hat Vf. im April 1872 bereitet, es ist noch völlig trocken, zeigt einen tadellosen Geschmack und giebt, mit Wasser in angegebener Weise behandelt, einen völlig brauchbaren Syrup. Es wäre zu wünschen, dass die Pharmakopöe in Zukunft ein derartiges Präparat aufnähme, vielleicht unter dem Namen „*Pulvis emulsivus*" und den Apotheker damit in den Stand setzte, jederzeit einen tadelfreien Syrupus Amygdalarum ex tempore bereiten zu können. Auf je 100 Thle. Syrup würden dann etwa kommen: Pulv. emulsiv. 68, Aq. Amygd. 3, Aq. flor. Aurant. 5, Aq. dest. 24. Zweckmässig würde das Aq. Amygd. erst nach dem Erhitzen zuzusetzen sein. So lange freilich ein solches Verfahren gesetzlich noch nicht gestattet ist, darf es wohl nur da in Anwendung kommen, wo man sich mit den Aerzten darüber verständigen kann. (Arch. Pharm. [3] **4**. 511.)

Skraup hat eine Untersuchung der *Chrysophansäure* und des *Emodins* in Angriff genommen. Er hat gezeigt, dass die österreichische Rhabarber, die nur den 8. Theil des Werthes der russischen im Handel hat, zum Mindesten ebenso viel an Chrysophansäure u. Emodin enthält als letztere. (Wien. Anz. 1874. 118.)

Fr. Rochleder und **Skraup**, Ueber den *Lackmus*. Seit Kane's Untersuchung, deren Resultate im J. 1841 publicirt wurden, ist wenig über dieses Material gearbeitet worden. Die Vff. haben sich nicht darauf beschränkt, die Substanzen, welche im käuflichen Lackmus enthalten sind, zu isoliren und ihre Zusammensetzung auszumitteln, sondern haben auch das Verhalten dieser Lackmusbestandtheile gegen andere Körper untersucht. (Wien. Anz. 1874. 118.)

A. Hilger, Ueber *Amylnitrit*. Vf. hat verschiedene Darstellungsmethoden dieses Anästheticums versucht. Folgende hat ihm die besten Resultate gegeben. In eine beliebige Quantität Amylalkohol (chemisch rein) wird bei einer Temperatur (unter dem Siedepunkt des Wassers, am besten) von 70—90° salpetrige Säure eingeleitet, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure dargestellt war. Das Einleiten des Gases kann so lange fortgesetzt werden, als der Geruch nach reinem Amylalkokol noch zu bemerken ist. Das Destillat wird möglichst rasch mit Magnesiumoxyd oder verdünnter Kalilauge geschüttelt, vollständig entwässert, mit Anwendung von Chlorcalcium und hierauf unter Zusatz von Chlorcalcium (ohne alkalische Reaction) und etwas Magnesiumoxyd rectificirt. Die Temperatur muss bei der Rectification gewissenhaft beobachtet werden; am besten beseitigt man die ersten Antheile des Destillates und benutzt nur das zwischen 90 und 95° übergegangene Destillat, welches auf diese Weise vollständig säurefrei erhalten wird. Auf diese Weise wird ein Product erhalten, welches vollständig frei von Säure ist, blassgelb von Farbe, mit charakteristischem, eigenthümlichem Geruche versehen, einem Siedepunkte von 94—95° C. und einem spec. Gewichte von 0,902—0,9026. Die leichte und verhältnissmässig rasche Zersetzbarkeit des Amylnitrit zeigte sich in einer Probe, welche ca. 5 Monate unter zeitweiligem Oeffnen des Gefässes stehen geblieben war. Die Säurebildung tritt sehr rasch ein und zwar zunächst salpetrige Säure und Salpetersäure; letztere wirkt oxydirend und erzeugt Valeriansäure nebst valeriansaurem Amyl, ausserdem ist Amylalkohol unter den Producten der Zersetzung. Blausäure in grösseren Mengen bei der freiwilligen Zersetzung nachzuweisen, gelang nicht. Das Präparat, welches Gelegenheit bot, die eben genannten Veränderungen zu beobachten, verhielt sich bei der fractionirten Destillation folgendermassen: Die Temperatur stieg beim Erwärmen ziemlich rasch über 100° C.; wenig Amylnitrit war demnach vorhanden. Bei 130—132° C. hielt sich die Temperatur längere Zeit constant, was die Gegenwart von Amylalkohol entschieden beweist; dann war ein weiterer Stillstand im Steigen der Temperatur bei 147° C. zu bemerken. Das hier erhaltene Destillat zeigte den charakteristischen Geruch des Amylnitrites, dessen Siedepunkt Hoff-

MANN zu 148° C. angiebt, während RICKHER von 137° Siedepunkt spricht. Endlich trat eine abermals rasche Temperatursteigerung ein bis 180—190°; es war der charakteristische Geruch des valeriansauren Amyl in hohem Grade vorhanden. Die vorliegenden Resultate beweisen zur Genüge, dass das Amylnitrit unendlich rasch der freiwilligen Zersetzung unterworfen ist und dessen Wirkungen in Folge dessen unter Umständen von sehr zweifelhaftem Erfolge begleitet sein werden. Vor Allem ist Zutritt von Feuchtigkeit nicht geeignet, die Zersetzung aufzuhalten, aus welchem Grunde auch nach des Vfs. Meinung die Aufbewahrung dieses Präparates in unseren Officinen am besten mit kleinen Zusätzen von Chlorcalcium (ausgeglüht und frei von alkalischer Reaction) und gebrannter Magnesia geschehen wird. Bei dem Ankaufe des Präparates ist eine Prüfung auf freie Säure jedenfalls die erste Arbeit und eine Probe auf die Qualität der freien Säure empfehlenswerth. Durch Schütteln mit Wasser können salpetrige Säure, Salpetersäure, Baldriansäure leicht entzogen werden und es bedarf nur der Anwendung der speciellen Reagentien. (Arch. Pharm. [3] **4.** 485.)

E. Rennard verwirft zur *Darstellung des Amylnitrits* ebenfalls die Anwendung von Salpetersäure. Er empfiehlt die Anwendung von Untersalpetersäure, welche aus Stärke oder Zucker durch Salpetersäure gewonnen wird. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.; Pharm. C.-Bl. **15.** 89.)

A. Hilger, Ueber *ölsaures Quecksilber.* Das Quecksilberoleat ist zuerst von JOHN MARSHALL in allen Fällen, wo man bisher Unguentum hydrargyri cinereum anwandte, in Gebrauch gezogen worden. Die Darstellung dieses Präparates sowie die Prüfung der englischen Fabricate waren Gegenstand ausgedehnter Versuchsreihen, bei welchen Vf. durch **Christen** unterstützt wurde. Es wurde eine Quantität chemisch reiner Oelsäure hergestellt, durch wiederholte Reinigungsprocesse frei von Palmitin- und Stearinsäure. Die zahlreichen Versuche über die Löslichkeit des HgO in der Oelsäure zum Zwecke der Herstellung der erwähnten Präparate führten zu folgenden bestimmten Resultaten: 1. Das anzuwendende Quecksilberoxyd ist unter allen Verhältnissen das auf nassem Wege bereitete, möglichst rasch getrocknet. Dasselbe löst sich schnell in Oelsäure, während das krystallinische, auf trockenem Wege dargestellte Präparat nur langsam in Lösung gebracht werden kann. 2. Die zweckmässigste Temperatur zum Lösen des Quecksilberoxydes schwankt zwischen 60 und 70° C. Höhere Temperaturen veranlassen sofort Zersetzung des HgO zu Hg, sowie der Oelsäure. 3. Das Quecksilberoxyd löst sich bis zu 15—16 p. c. in Oelsäure und bildet dickflüssige Massen von schwach gelber bis rothbrauner Färbung. Steigt der Procentgehalt an HgO, so ist die Beschaffenheit der Lösung salbenartig. Bis 30 p. c. ist eine Lösung von Quecksilberoxyd in Oelsäure möglich bei den erwähnten Vorsichtsmassregeln. Mehr Quecksilberoxyd veranlasst in dieser Mischung sofort sehr schnelle Zersetzungen, Abscheidungen von Hg, dunklere Färbung etc., kurz und gut eine vollständige Veränderung des Präparates.

Ein Präparat aus England, der Fabrik von HOPKINS u. WILLIAMS, Hakon Garden London, entnommen, verdankt der Vf. dem Prof. BÄUMLER. Dasselbe ist 10 p. c. Quecksilberoleat von vollständig salbenartiger Consistenz, eine auffallende Erscheinung, die vermuthen liess, dass entweder mehr Quecksilberoxyd gelöst vorhanden ist, od. Beimengungen von Palmitin- od. Stearinsäure. Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers ergab in verschiedenen Proben Schwankungen von 8—10 p. c. HgO, dagegen waren Beimengungen von Palmitin- u. besonders Stearinsäure vorhanden, so dass dieses Präparat jedenfalls seine festere Consistenz diesen Beimengungen verdankt. Bei der Zersetzung des englischen Präparates mittels Alkali zum Zwecke der Isolirung der Oelsäure und anderer Säuren zeigte sich sofort keine reine Ausscheidung von $Hg(HO)_2$, sondern metallisches Hg gemengt mit HgO, ein Beweis, dass in dem Präparate ein Theil des HgO bereits in reducirtem Zustande vorhanden war. Aehnliche Beobachtungen machte der Vf. mit den Producten, die er selbst darstellte, sodass zu vermuthen ist, dass ein Quecksilberoleat, das längere Zeit bereitet ist und namentlich nicht mit reiner Oelsäure, sondern mit Oleïn u. andern ähnlichen käuflichen Producten dargestellt wurde, niemals Anspruch auf constante Zusammensetzung machen kann.

Die Versuche, ein Quecksilberoleat chemisch rein darzustellen, sind, nach verschiedenen Methoden versucht, vorläufig resultatlos geblieben. Die oben erwähnten Thatsachen verhindern eine Darstellung des Productes durch Lösen von HgO in Oelsäure wegen der leichten Reducirbarkeit. Der Weg, das Oleat durch Umsetzungen von ölsaurem Alkali oder Baryt mit Quecksilberoxydsalzen zu erhalten, führte ebenfalls zu keinem bestimmten Resultate. Wässerige Lösungen von ölsaurem Kali oder Natron wurden mit wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid oder -nitrat versetzt; wohl traten Abscheidungen ein von pflasterähnlichen Massen, die aber unendlich schnell sich schwärzten, mithin Quecksilber abschieden. Auch alkoholische Lösungen von ölsauren Alkalien und ölsaurem Baryt mit alkoholischer Quecksilberchlorid- oder Sulphatlösung versetzt, schieden zuerst beim Verdunsten die betreffenden Chloride oder Nitrate aus, während sich rothgelb gefärbte flockige Massen ausschieden, die aus Quecksilberoleat bestanden. Beim längeren Stehen, namentlich Trocknen, zeigten dieselben geradeso die leichte Zersetzbarkeit. Die gegenseitige Umsetzung ölsaurer Salze mit Quecksilbersalzen in Lösungen scheint demnach zur Reindarstellung des Quecksilberoleates nicht möglich zu sein.

Die zum therapeutischen Gebrauche nothwendigen Präparate werden demnach nach oben erwähnten Maximen darzustellen sein; empfehlenswerth dürften sein kleine Zusätze von Stearinsäure oder Palmitinsäure zur Oelsäure, wodurch einerseits die Haltbarkeit der Präparate gefördert wird, andererseits die Consistenz eine zweckmässigere Form erhält. Solche Präparate sind natürlich kein reines Quecksilberoleat, sondern Mischungen mit Palmitat oder Stearat, ein Umstand, der sicher die Wirkungen des Präparates nicht beeinträchtigen wird. (Arch. Pharm. [3] 4. 490.)

7. Analytische Chemie.

Sarrazin, Ueber die *Prüfung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff*. Nach der Pharm. Germ. soll man zu diesem Zwecke die Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff sättigen und in einem geschlossenen Gefässe längere Zeit stehen lassen; die Säure darf sich dann nicht trüben. Da es aber wohl kaum gelingen wird, die Sättigung bei völligem Luftabschlusse vorzunehmen, so wird es auch nicht glücken, eine Phosphorsäure zu erhalten, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt, sich nach Verlauf einiger Stunden nicht trübte. Vf. hat dies mit völlig arsenfreier, ganz reiner Phosphorsäure unter verschiedenen Umständen versucht und in der That nach längerer Zeit immer eine Trübung erhalten. (Arch. Pharm. [3] 4. 441.)

Fr. Mohr, Ueber die *Ermittelung freier Mineralsäuren*. Es giebt Fälle, wo es von Wichtigkeit ist, zu bestimmen, ob freie Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) vorhanden ist, wie beim gewöhnlichen Essig, bei Vergiftungen mit Mineralsäuren, bei Weinsäure etc. Die gewöhnlichen Reactionen mit Baryt- und Silbersalzen führen zu keinem Resultate, weil sie auch mit gebundenen Säuren eintreten. Vf. benutzt zu dieser Unterscheidung die folgenden Proben:

1. Wenn man reines essigsaures Eisenoxyd, welches kein essigsaures Alkali enthalten darf, also den eigentlichen Liquor Ferri acetici der Apotheken, stark mit Wasser verdünnt, so erhält man eine lichtgelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Rhodankaliumlösung nicht verändert wird. Man setzt einige Tropfen dieser Lösung dem Eisensalze zu. Stellt man nun zwei Reagensgläser mit dieser Flüssigkeit gefüllt neben einander, und taucht in das eine die Spitze eines Glasstabes, den man eben in eine Mineralsäure getaucht hatte, so nimmt dieses Glas die tiefrothe Farbe des Rhodaneisens an, und der Vergleich mit dem anderen Glase, welches daneben steht, zeigt den Unterschied. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure zeigen diese Erscheinung in gleicher Weise. Setzt man einen kleinen Ueberschuss von essigsaurem Natron zu dem Glase, wozu die freie Säure kam, so verschwindet die rothe Farbe wieder. Dasselbe bewirkt auch freie Kleesäure in kleinem Ueberschusse noch stärker. Phosphorsäure erzeugt die rothe Farbe nicht, sondern bildet einen Niederschlag, aber auch wenn man diesen Niederschlag durch einen Ueberschuss von Phosphorsäure zur Lösung bringt, tritt die rothe Blutfarbe nicht auf. Wenn die essigsaure Eisenoxydlösung eine Spur Eisenchlorid enthält von nicht genügendem Auswaschen, so giebt sie sogleich selbst mit dem Rhodankalium eine rothe Färbung, welche durch ein Körnchen essigsauren Natrons wieder verschwindet. Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure im reinen Zustande bringen keine Blutfarbe mit dem Rhodankalium hervor.

2. Eine fast noch empfindlichere Reaction zu demselben Zwecke ist folgende: Wenn man reines Jodkalium, Stärkelösung und sehr verdünntes essigsaures Eisenoxyd vermischt, so tritt keine Bläuung ein, sondern man erkennt die Farbe des essigsauren Eisenoxydes. Fügt man hierzu eine Spur einer Mineralsäure, besonders Salzsäure, so zeigen sich sogleich blaue Streifen in der Flüssigkeit und nach einiger Zeit ist die ganze Flüssigkeit blau von der Jodstärke gefärbt. Durch die Mineralsäure, besonders Salzsäure, wird das Jodkalium zersetzt, es entsteht Jodwasserstoffsäure und diese setzt sich mit dem Eisenoxyde in freies Jod und Eisenoxydul, resp. Chlorür um. Citronensäure und Weinsäure bringen die blaue Farbe nicht hervor. Das essigsaure Eisenoxyd ist hier der Sauerstoffüberträger, denn ohne dasselbe würde nur Jodwasserstoff ohne Stärkereaction hervortreten. Ueberraschend ist die Wirkung der Mineralsäure, wenn man das Gemenge von essigsaurem Eisenoxyd, Jodkalium und Stärke in einer Probirröhre etwas erwärmt.

3. Für Schwefelsäure sind noch die folgenden zwei Reactionen zu bemerken. Eine Flüssigkeit, welche Spuren von freier Schwefelsäure enthält, mit einem Körnchen Rohrzucker (nicht Traubenzucker) versetzt und im Sandbade zur Trockenheit verdampft, wird tief schwarz gefärbt. Noch empfindlicher ist weisses Filtrirpapier, in welches man die Flüssigkeit einsaugen lässt und welches man dann im Wasserbade oder auf einem mildwarmen Ofen trocknet. Die benetzte Stelle wird tief schwarz. Alle schwefelsauren Salze sind in Weingeist unlöslich, mit Ausnahme der Alkaloidsalze, von denen hier nicht die Rede sein kann. Dampft man das Object stark ein und zieht es mit Alkohol aus, und wird nach Abdestilliren des Alkohols die Gegenwart von Schwefelsäure durch Barytsalze angezeigt, so muss sie im freien Zustande vorhanden gewesen sein.

A. Buchner (N. Rep. f. Pharm. **15**. 241) hat drei Fälle untersucht, wo Vergiftung durch Salpetersäure, und zwei Fälle, wo sie durch Schwefelsäure stattgefunden hat, aber nirgends so deutliche Spuren beider Säuren finden können, dass er darauf ein bestimmtes Urtheil hätte abgeben können. Allerdings waren die Objecte nach der bayerischen Vollzugsinstruction in reinem Weingeiste aufbewahrt übergeben worden, wodurch die Erscheinungen wesentlich verändert werden konnten. Es hätte dadurch die Salpetersäure ganz, die Schwefelsäure aber nur theilweise so verändert werden können, dass die bekannten Reagentien nicht mehr darauf wirkten. Die Hauptursache liegt aber, wie Buchner richtig bemerkt, darin, dass von einer so schnell zerstörend wirkenden und stark schmeckenden Flüssigkeit gewöhnlich nur wenig verschluckt wird, und dass von dem Verschluckten, wie die äusseren Corrosionen zeigen, immer der grösste Theil sogleich wieder ausgebrochen wird, ja, dass in Folge der eintretenden krampfhaften Contractionen des Schlundes das Schlingen gemindert ist, dass sehr häufig vom Gifte kaum etwas oder gar nichts in den Magen kommt. Dann tritt der Tod immer erst nach einigen Stunden, manchmal erst nach einigen Tagen ein, und während dieser Zeit wird dem Vergifteten in der Hoffnung, das Leben zu retten oder seine Schmerzen zu lindern, Wasser oder eine wässerige Flüssigkeit, bei ärztlicher Hülfe auch Magnesia oder Natrum dicarbonicum, Seifenwasser in solcher Menge gereicht, weil dadurch die ätzende Säure sehr verdünnt, weggeschwemmt und endlich resorbirt wird.

Aus diesen Gründen ist wenig Hoffnung vorhanden, die Säure im freien Zustande noch vorzufinden. Indess bleiben die gelbe Farbe der Organe bei Salpetersäure, wie die schwarze bei Schwefelsäure, sehr gewichtige Anzeigen, oder es hat sich noch eine Spur des Giftes in einem Glase gefunden, dessen Natur zur Bestätigung ausgemittelt werden kann. (N. Rep. Pharm. **23**. 257.)

N. Menschutkin, Ueber die *Bestimmung der Alkalimetalle* in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren. Die parabans. u. oxalurs. Salze der Alkalimetalle geben beim Calciniren Cyanmetall. Dasselbe gilt vom dialurs. Kalium u. Barium. Nach Strecker soll man das Kalium durch einfaches Glühen bestimmen, wobei der Glührückstand als kohlens. Kalium berechnet wird. Hierbei ergeben sich Fehler, deren Werthe je nach den Verhältnissen wechseln. Vf. bestimmte daher das Kalium als schwefels. Salz und fand auf diese Weise bei dialurs. Kalium Abweichungen von den Strecker'schen Bestimmungen bis zu 1,5 p. c. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 92.)

Aug. Vogel, Zur *Brucin-Salpetersäurereaction*. Bekanntlich ist das Verhalten des Brucins, mit Salpetersäure eine tiefrothe Färbung hervorzubringen, benutzt worden, um auf einfache Art den Salpetersäuregehalt in einem Trinkwasser nachzuweisen. Das von Reichardt (C.-Bl. 1871 495) veröffentlichte Verfahren besteht darin, dass man von dem auf Salpetersäure zu prüfenden Trinkwasser 3 Tropfen in ein kleines Porcellanschälchen bringt, dann 2 Tropfen einer Brucinlösung dazu giebt und hierauf 2—5 Tropfen chemisch reine concentrirte Schwefelsäure folgen lässt. „Findet hierbei eine Röthung der Flüssigkeit statt, dann ist das Vorhandensein eines Nitrates im Wasser mit Bestimmtheit angezeigt."

Da zum Eintritte der Reaction stets und unter allen Umständen der Zusatz concentrirter Schwefelsäure nothwendig ist, so muss selbstverständlich auf die Natur und Reinheit der zum Versuche anzuwendenden Schwefelsäure besonders Rücksicht genommen werden. Allerdings ist bei Beschreibung der Methode zur Nachweisung salpetersaurer Verbindungen in einem Trinkwasser die Benutzung „chemisch reiner" concentrirter Schwefelsäure vorgeschrieben. Allein Vf. ist nicht ganz klar über den Begriff „chemisch reine concentrirte Schwefelsäure." Zunächst kann er nicht unerwähnt lassen, dass er bis jetzt noch keine Sorte einer Schwefelsäure unter der Hand gehabt habe, welche nicht für sich allein schon, ohne Gegenwart salpetersaurer Salze, wenigstens eine hellrosenrothe Färbung mit Brucin hervorgebracht hätte. Auch die deutsche rauchende Schwefelsäure, welche doch, wie bekannt, wegen ihres gänzlichen Mangels an Salpetersäure zu mannigfachen Zwecken, z. B. zur Lösung des Indigo's, besonders geschätzt wird, zeigt die Reaction nach des Vfs. bisherigen Versuchen ganz entschieden. Es mag übrigens dahingestellt bleiben, ob die Sorten von Schwefelsäure, die er bis jetzt zu diesen Versuchen zu verwenden Gelegenheit hatte, nicht doch immer Spuren von Salpetersäure enthielten. Durch die gewöhnlichen bekannten Reactionen konnte ein Gehalt an Salpetersäure darin nicht nachgewiesen werden. Hierzu kommt noch, dass der concentrirten Schwefelsäure an und für sich die Eigenschaft, Brucin rosenroth zu färben, zugeschrieben wird. Die Reaction ist zuerst von Merck (Liebig's Handbuch der Chemie S. 1229) angegeben: „Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucin erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün." Diese Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf Brucin ist auch in neuere Lehrbücher der analytischen Chemie übergegangen (Wicke's Anleitung zur chemischen Analyse S. 416).

Da nun, wie erwähnt, die concentrirte Schwefelsäure selbst mit Brucin eine rosenrothe Färbung hervorbringt, wobei allerdings vorläufig unentschieden bleiben mag, ob diese rosenrothe Färbung des Brucins charakteristisch der Schwefelsäure zukommt oder ob sie doch stets durch einen wenn auch verschwindend kleinen Gehalt von Salpetersäure bedingt wird, so scheint hierin immerhin eine gewisse Unsicherheit der Reaction auf Salpetersäure

zu liegen. Bei einer sehr geringen Menge der vorhandenen Salpetersäure ist nämlich die durch Brucin hervorgebrachte Farbenveränderung doch auch nur eine hellrothe zu nennen und da nach der Vorschrift, Salpetersäuregehalt im Trinkwasser durch Brucin zu entdecken, ausdrücklich der Zusatz von Schwefelsäure zuletzt erfolgen soll, d. h. nachdem Brucin mit dem zu untersuchenden Trinkwasser vermischt worden, so könnte unter Umständen die hellrothe Färbung nicht von dem Salpetersäuregehalte des Trinkwassers, sondern vielmehr ebenso gut von der Schwefelsäure selbst bedingt sein.

Die rosenrothe Färbung tritt, wie des Vfs. bisherige Versuche über diesen Gegenstand ergeben, sowohl in dem Falle ein, wenn man Brucin auf einem Uhrglase mit concentrirter Schwefelsäure mittels eines Glastabes umrührt, als auch bei Zusatz einer etwas grösseren Menge von concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung von Brucin in destillirtem Wasser. Setzt man einer halben Messerspitze auf einem Uhrglase durch concentrirte Schwefelsäure hellroth gefärbten Brucins nur einige Tropfen einer verdünnten Salpeterlösung hinzu, so entsteht sogleich die tiefrothe charakteristische Färbung des Brucins durch Salpetersäure.

Vielleicht wäre es daher geeignet, die Anordnung der Reaction dahin abzuändern, dass man dem durch concentrirte Schwefelsäure auf dem Uhrglase gerötheten Brucinpulver das auf Salpetersäure zu prüfende Trinkwasser in einigen Tropfen zusetzte; eine deutliche Zunahme der rothen Färbung würde alsdann unabhängig von der durch Schwefelsäure allenfalls bedingten Farbenveränderung einen sicheren Schluss auf die Gegenwart salpetersaurer Salze im Wasser gestatten. Ueber den Grad der Empfindlichkeit dieser in solcher Weise angeordneten Reaction Entscheidung zu geben, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Vf. erinnert bei dieser Gelegenheit an die sehr charakteristische Farbenveränderung, welche das durch Salpetersäure geröthete Brucin auf einen Zusatz von Zinnchlorür erfährt. Bringt man nämlich zu dem auf einem Uhrglase befindlichen durch Salpetersäure gerötheten Brucin einige Krystalle von Zinnchlorür, so entsteht sogleich eine intensiv violette Färbung. Diese Reaction ist übrigens, wenn man so sagen darf, etwas launenhaft, sie tritt bisweilen unter scheinbar ganz gleichen Verhältnissen nicht auf. Es wäre nicht ohne Interesse, durch eine ausführliche, mannigfach abgeänderte Versuchsreihe die Bedingungen, an welche diese auffallende Farbenveränderung geknüpft ist, genauer zu erforschen. (N. Rep. Pharm. **23**. 264.)

F. A. Flückiger, Zur Prüfung des *Pfeffermünzöles.* (N. Rep. Pharm. **23**. 291.)

A. Vigener, Untersuchung eines *verfälschten Leinmehles.* (Arch. Pharm. [3] **4**. 495.)

Zur Kenntniss des krystallinischen u. amorphen Zustandes,

von

DUVERNOY.

Bekanntlich wird bei der Lösung der meisten krystallisirten Salze in Wasser — mögen sie nun Krystallwasser enthalten oder nicht, nur dass sie in ersterem Falle mit ihrem vollen Gehalte an solchem noch versehen sein müssen, so dass eine chemische Bindung von Wasser nicht stattfindet — Wärme absorbirt, indem ein eingebrachtes Thermometer, je nach der Art des Salzes und dem Verhältnisse zu seinem Lösungsmittel mehr oder weniger sinkt.

Dieses Verhalten ist jedoch keinesweges den Salzen eigenthümlich, sondern findet, wie es scheint, bei den im krystallinischen Zustande vorkommenden Stoffen überhaupt Statt.

Unter denjenigen, welche ich in dieser Beziehung untersuchte, indem sie bald in Wasser, Weingeist oder anderen Flüssigkeiten gelöst wurden, ohne dabei eine Veränderung in ihrer chemischen Zusammensetzung zu erleiden, nenne ich namentlich verschiedene krystallinische Säuren, wie: Weinstein-, Citronen-, Klee-, Borax-, Benzoë-, Gallus-, Phenyl- und Stearinsäure; von Alkaloiden: Chinin und Morphin; ferner Santonin, Salicin, Campher; krystallisirter Rohr-, Milch- und Traubenzucker; endlich Schwefel, Phosphor, Jod, ohne dass mir bis jetzt eine Ausnahme in dieser Hinsicht vorgekommen wäre.

Ein ganz anderes, ja meistens entgegengesetztes Verhalten zeigen dagegen diejenigen Stoffe, welche keine deutliche krystallinische Structur haben, sondern sich

dem amorphen Zustande mehr oder weniger nähern, wie Gummi, Harze, Pflanzenextracte und dergl., indem dieselben bei ihrer Lösung in den entsprechenden Flüssigkeiten häufig eine Wärmeentwickelung zeigen, oder, wo eine merkliche Veränderung der Temperatur nicht wahrzunehmen ist, doch jedenfalls keine Verminderung derselben stattfindet.

Diese Untersuchungen wurden mittels eines in 0,2° abgetheilten Celsius'schen Thermometers gemacht, welcher jedoch einen Unterschied von 0,1° noch deutlich erkennen liess. Die Zu- oder Abnahme der Temperatur während der Lösung betrug zuweilen nur Bruchtheile eines Grades, in welchem Falle die Beobachtungen gewöhnlich wiederholt wurden, um sich gegen Täuschungen zu sichern. Ueberhaupt aber war die Wärmeentwickelung bei der Lösung amorpher Körper in der Regel ungleich geringer als die Wärmeabsorption bei der Lösung krystallinischer Stoffe.

Der Unterschied der Temperatur in plus oder minus hängt, abgesehen von der Menge des verwendeten Stoffes, auch von dem Verhältnisse desselben zu dem Lösungsmittel ab, und es wäre daher nöthig gewesen, um das Maximum dieses Unterschiedes in der einen oder anderen Richtung zu erreichen, die einzelnen Stoffe in dem hierzu geeignetsten Verhältnisse der entsprechenden Flüssigkeit zu lösen, was eine längere Reihe von Versuchen zur Erforschung dieses Verhältnisses erfordert hätte. Da es mir jedoch weniger darum zu thun war, dieses Maximum zu erreichen, als die Thatsache zu constatiren, ob während der Lösung eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur stattfinde, so nahm ich auf das Verhältniss des Lösungsmittels zu dem aufzulösenden Stoffe keine besondere Rücksicht, sondern brachte beide so zusammen, wie es mir gerade passend schien, nur mit der Vorsicht, das Lösungsmittel lieber in etwas zu geringer als zu grosser Menge anzuwenden, da durch letzteres die Deutlichkeit des Resultates leicht geschwächt werden könnte. Von den zu lösenden Stoffen wurden gewöhnlich 10 Grm., nach Umständen aber auch mehr oder weniger verwendet. Dass dieselben, womöglich in pulverisirtem Zustande, angewandt wurden, um die Lösung zu beschleunigen, brauche ich kaum zu erinnern.

Als Beispiele von Wärmeentbindung bei der Lösung nicht krystallinischer Stoffe mögen hier folgende angeführt werden, mit der Bemerkung, dass die Temperatur des Lösungsmittels zwischen 15 und 20° C. betrug:

Stoff	Lösungsmittel	Erhöhung der Temperatur.
Gummi arab.	Wasser	1° bis 1,5°
Dextrin	—	1,6°
Malz-Extract, trocknes	—	1,5° bis 2°
Caramel	—	1,5°
Süssholzsaft	—	1,5°
Myrrhe	—	1,5° bis 2°
Catechu	—	0,5° bis 0,8°
Kino	Weingeist	2,5°
Sandarac	—	1,5° bis 2°
Guajac	—	1,5° bis 2°
Benzoëharz	—	1—2°
Jalappenharz	—	1°
Tafellack	—	1°
Drachenblut	—	1° und darüber
Catechu	—	0,8° bis 1°.

Einige Gummiharze, welche sich theilweise in Wasser, theilweise in Weingeist lösen, wie Myrrhe, Aloë, Gummi Guttae, G. Ammoniacum, Galbanum, Asa foet. Opium, zeigten ein verschiedenes Verhalten, je nachdem sie in Wasser oder Weingeist gelöst wurden, indem im ersteren Falle gewöhnlich einige Erhöhung, im letz-

teren dagegen eine leichte, doch immer nur einige Bruchtheile eines Grades betragende Erniedrigung der Temperatur beobachtet wurde.

Abgesehen jedoch davon, dass mehrere dieser Stoffe, wie Opium, Aloë u. a. krystallisirbare Bestandtheile enthalten, welche geeignet sind, das Ergebniss der thermometrischen Untersuchung zu trüben, so glaube ich bei den meisten derselben den Gehalt an ätherischem Oele als Ursache der Temperaturerniedrigung bei ihrer Auflösung in Weingeist annehmen zu müssen. So fand ich wenigstens, dass bei der Lösung von Terpentinöl in Weingeist ein Sinken der Temperatur stattfindet, während zugleich eine Vermehrung des Volums eintritt, in welcher eben die Wärmeabsorption ihren Grund zu haben scheint. Demselben Umstande glaube ich auch die Temperaturabnahme zuschreiben zu müssen, welche bei der Lösung von Terpentin und Fichtenharz in Weingeist beobachtet wird. Die gleiche Erscheinung findet beim Colophonium Statt, wobei es jedoch dahin gestellt bleibt, inwiefern der Gehalt an einem krystallinischen Stoffe, der Sylvinsäure, oder ein Rückstand an ätherischem Oele hierauf Einfluss hat.

Wenn dagegen die zuletzt erwähnten Stoffe in Terpentinöl statt in Weingeist gelöst werden, so findet jetzt eine leichte Erhöhung der Temperatur, um einige Bruchtheile eines Grades, Statt, was ebenfalls darauf hinzuweisen scheint, dass es der Gehalt an ätherischem Oele ist, welcher die Erniedrigung der Temperatur bei der weingeistigen Lösung verursacht.

Kautschuk zeigte bei seiner Lösung in Chloroform keine merkliche Veränderung der Temperatur, was wohl in der Langsamkeit, womit die Lösung erfolgt, begründet ist, zumal derselbe sich nicht im Zustande feiner Zertheilung anwenden lässt.

Bei der Auflösung von Gutta-Percha in Chloroform wurde dagegen ein Sinken der Temperatur um etwa 1° beobachtet, was der Regel, dass bei der Lösung amorpher Stoffe eine Erhöhung der Temperatur stattfindet, zu widersprechen scheint. Die Gutta-Percha ist jedoch* ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes von der Formel der Camphene mit sauerstoffhaltigen harzartigen Körpern, die wahrscheinlich durch Oxydation des ersteren entstehen. Wie nun bei der Mischung von Terpentinöl mit Weingeist eine Zunahme des Volums und damit Wärmeabsorption stattfindet, so scheint die Erniedrigung der Temperatur bei Lösung der Gutta-Percha in Chloroform in demselben Verhalten begründet zu sein, indem auch hierbei eine Zunahme des Volums beobachtet wird.

Wird Stärkmehl mit etwas Wasser von 20° übergossen, so wird letzteres angeschluckt und findet während des Aufquellens der Stärkmehlkörner eine Erhöhung der Temperatur um ungefähr 2° Statt.

Ebenso wurde während des Aufquellens von Leim in Wasser oder Essigsäure von 15° eine leichte Steigerung der Temperatur um 0,5° bis 1° beobachtet.

Berlinerblau, in einer conc. wässerigen Lösung von Kleesäure aufgelöst, zeigte eine Erhöhung der Temperatur von 14 auf 15,8°.

Die Lösung verhält sich, nach Graham (Chem. C.-Bl. 13. Dec. 1862) wie eine Colloidsubstanz, indem nichts färbendes durch den Dialysator geht, sondern nur allmälig ein Theil der Kleesäure.

Ein anderes amorphes Salz, das citronens. Eisenoxyd der deutschen Pharmakopöe, ergab bei seiner Lösung in Wasser von 18° eine Erhöhung der Temperatur auf nahezu 19°.

Von besonderem Interesse war in dieser Beziehung die Untersuchung solcher Stoffe, welche bald in krystallinischem, bald in amorphem Zustande vorkommen.

Gepulverter Hut- oder Kandiszucker ergaben bei ihrer Lösung in der entsprechenden Menge destillirten Wassers von 16° ein Sinken der Temperatur um 2—3°.

---

* Nach Strecker's Lehrbuch der organ. Chem. 4. Aufl. S. 644.

Wurde dagegen geschmolzener amorpher Zucker, sogen. Gerstenzucker, gepulvert in etwas Wasser von 15° gelöst, so stieg das Thermometer während der Lösung auf 18° und darüber.

Beiderlei Versuche wurden mehrmals wiederholt und lieferten jedes Mal dasselbe Ergebniss, nämlich ein deutliches Sinken des Thermometers bei der Lösung des krystallinischen, und ein Steigen desselben während der Lösung des amorphen Zuckers.

Der zweite Körper, welchen ich in dieser Beziehung untersuchte, ist der Schwefel.

Wird krystallinischer Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst, so findet ein bedeutendes Sinken der Temperatur von 14° auf 10° und darunter Statt.

Bei der Lösung solchen Schwefels in Chloroform von 15° ist die Verminderung der Temperatur ungleich geringer und beträgt nur etwa 0,4—0,5°, was ohne Zweifel darin begründet ist, dass der Schwefel bei dieser niedrigen Temperatur sich in Chloroform in ungleich geringerer Menge löst als in Schwefelkohlenstoff.

Der amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel — sei er durch Fällung einer Lösung von unterschwefligs. Natron mit Salzsäure, oder durch wiederholtes Ausziehen von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff erhalten — zeigt auf Zusatz von absolutem Alkohol oder Chloroform von 15—20° nur ein sehr geringes, nicht über 0,3—0,4° betragendes Steigen des Thermometers, was sich jedoch daraus füglich erklärt, dass derselbe bei so niederer Temperatur sich nur langsam, und in sehr geringer Menge in diesen beiden Flüssigkeiten löst.

Wird dagegen der amorphe Schwefel bei einer constanten Temperatur von 75° in Alkohol gelöst, bei welcher Temperatur er sich in grösserem Verhältnisse löst, so beobachtet man ein Steigen des Thermometers um 1—2°.

Hierbei ist jedoch die Vorsicht zu gebrauchen, dass der Schwefel bei seinem Zusatze zum Alkohol dieselbe Temperatur habe wie dieser, was am einfachsten dadurch geschieht, dass derselbe in einem Reagensgläschen eine Zeit lang in den erwärmten Alkohol gehalten wird.

Dieses Ergebniss war übrigens schon im Voraus zu erwarten, da der amorphe Schwefel bei seiner Lösung in Alkohol in den krystallinischen Zustand übergeht, oder sich wenigstens in dieser Form daraus absetzt, es aber durch anderweitige Erfahrungen bekannt ist, dass bei diesem Uebergange des Schwefels aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand Wärme frei wird.

Ein weiterer Körper, mit welchem ich Versuche in dieser Beziehung anstellte, ist die arsenige Säure.

Wird die krystallinische arsenige Säure mit Wasser von 15—20° zusammengebracht, so findet keine merkliche Veränderung der Temperatur Statt, was sich aus ihrer sehr geringen Löslichkeit in Wasser von dieser Temperatur leicht erklärt.

Verdünnte Salzsäure löst zwar die arsenige Säure in etwas stärkerem Verhältnisse auf; allein es scheint hierbei eine chemische Verbindung zwischen Chlor und Arsen, durch Bildung von Arsensuperchlorür vor sich zu gehen, welche das Ergebniss trübt, so dass während der Lösung eher eine leichte Steigerung der Temperatur um einige Bruchtheile eines Grades beobachtet wurde.

Wird dagegen das Wasser bis zu einer constanten Temperatur von 85—90° erwärmt und nun etwas krystallinische arsenige Säure von gleicher Temperatur zugesetzt, so sinkt das Thermometer allmälig um 2—3°, und erhält sich auf diesem Standpunkte, bis so viel Arsenik aufgelöst ist, als sich lösen kann, worauf derselbe erst wieder zu steigen beginnt.

Es erklärt sich dieses Verhalten der arsenigen Säure bei ihrer Lösung in heissem Wasser ohne Zweifel daraus, dass dieselbe in heissem Wasser ungleich löslicher ist als in kaltem.

Ein entgegengesetztes Verhalten zeigt die glasige oder amorphe arsenige Säure.

Wird diese frisch gepulvert, mit Wasser von 15° übergossen, so findet eine Erhöhung der Temperatur um 1—$1^1/_2$° Statt.

Diese Erhöhung der Temperatur ist jedoch nur dem geringeren Theile nach ihrer Auflösung in Wasser zuzuschreiben, so ferne bekanntlich die glasige Säure, schon in Folge der feinen mechanischen Zertheilung, rasch in krystallinischen Zustand übergeht und dabei Wärme entbindet. So fand ich z. B., als ein paar Gramme frisch gepulverten glasigen Arseniks ohne Zusatz von Wasser in ein Glasröhrchen gebracht worden, das eingesetzte Thermometer von 12° auf 16° sich erheben.

Wurde der glasige Arsenik, statt als feineres Pulver, in Form grösserer Splitter mit Wasser von 15° übergossen, so wurde eine leichte, doch nicht über 0,5—6° betragende Erhöhung der Temperatur beobachtet, was sich, neben der geringen Auflöslichkeit auch des glasigen Arseniks, in Wasser von so niederer Temperatur, noch aus dem weiteren Umstande erklärt, dass seine Lösung, bei Anwendung grösserer Stückchen, wesentlich erlangsamt wird.

Ist aber das Wasser auf eine constante Temperatur von 85—90° erwärmt worden, so findet auf Zusatz von Splittern des glasigen Arseniks eine Erhöhung der Temperatur um 1—$1^1/_2$° Statt, während das Pulver des krystallinischen Arseniks bei seiner Lösung in heissem Wasser eine Erniedrigung der Temperatur um 2—3° bewirkt.

Wie beim amorphen Schwefel war aber auch beim glasigen Arsenik eine Erhöhung der Temperatur bei seiner Lösung im Voraus zu erwarten, da bei seinem Uebergange in den krystallinischen Zustand ebenfalls Wärme frei wird, und auch der amorphe Arsenik sich bei seiner Lösung in krystallinischen verwandelt, oder sich wenigstens in letzterer Form ausscheidet.

Phosphor. Bei der Lösung gewöhnlichen Phosphors in Schwefelkohlenstoff von 15° Temperatur wurde ein Sinken des Thermometers auf 13° und darunter wahrgenommen.

Der vergleichende Versuch mit rothem amorphen Phosphor musste jedoch unterbleiben, da kein directes Lösungsmittel für diesen bekannt ist.

Glasige Phosphorsäure (Metaphosphorsäure-Hydrat) stellt eine durchscheinende, glasartige, anscheinend amorphe Masse dar, welche auch bei ihrer Lösung in Wasser von 16° eine Erhöhung der Temperatur auf 18,8° bewirkte.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Vorläufige Notiz über Wermuth- und Citronenöl, von WRIGHT. Der Theil des Wermuthöles, welcher zwischen 195 und 200° siedet und von GLADSTONE mit dem Namen Absinthol bezeichnet worden ist, wird durch Phosphorpentachlorid zersetzt, indem ein zwischen 170 und 180° siedender Kohlenwasserstoff und ein gelbes über 230° siedendes Oel übergeht. Ersterer siedet nach der Rectification constant bei 176° und scheint der Analyse zufolge Cymol zu sein, welches nach der Gleichung $C_{10}H_{16}O = H_2O + C_{10}H_{14}$ entstanden ist. Das gelbliche Oel scheint identisch zu sein mit dem Thiocymol (FLESCH, C.-Bl. 1873. 519). — Citronenöl giebt bei der Destillation eine unbeständige Verbindung von der Formel $C_{10}H_{18}O$, welche sich mit Brom zu $C_{10}H_{18}Br_2O$ verbindet; letzteres Product zerfällt beim Erhitzen nach $C_{10}H_{18}Br_2O = H_2O + 2HBr + C_{10}H_{14}$, und das so erhaltene Cymol scheint identisch mit dem bisher bekannten zu sein. (Chem. N. **28**. 253; Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 1.)

Ueber das Vorkommen von Vanadium in Meteoriten, von R. APJOHN. Vf. analysirte einen Meteorstein, welcher 1870 in der Grafschaft Limerick gefallen war, und fand unter den Bestandtheilen desselben Vanadium. (Chem. N. **28**. 278; Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 104.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 28. **Chemisches** 15. Juli 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Zur Kenntniss des krystallinischen und amorphen Zustandes, von DUVERNOY. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Jul. Thomsen, Ueber die *Existenz bestimmter Hydrate in den wässerigen Lösungen der Säuren.* BERTHELOT schliesst aus seinen thermochemischen Untersuchungen über die Reaction des Wassers auf die Säuren, dass in den wässerigen Lösungen verschiedene Hydrate sich bilden, während Vf., ebenfalls sich auf derartige Versuche berufend, die Existenz solcher verschiedenen Hydrate als nicht nachweisbar betrachtet. Bezüglich des von BERTHELOT vermutheten Hydrates $HCl + 8H_2O$ verweist Vf. auf seine Kritik über B's. fragliche Untersuchungen (Ber. Chem. Ges. **6**. 717). Die Existenz der Hydrate $8O_4H_2 + H_2O$ in wässeriger Lösung stützte BERTHELOT darauf, dass nach den Versuchen von FAVRE und QUAILLARD (C. r. **50**. 1150) die Wärmetonung beim Mischen von einem Molekül $8O_4H_2$ mit Bruchtheilen eines Moleküles Wasser „à peu de chose près" proportional mit der Wassermenge sein sollte. Nach den Versuchen von F. u. Q. l. c. ist aber die Wärmetönung beim Mischen von:

1 Mol. $8O_4H_2$ mit dem ersten	$^1/_8$ Mol.	Wasser	947c	=	1,947c
„ „ „ „ zweiten	$^1/_8$ „	„	886	=	1,886
„ „ „ „ nächsten	$^1/_4$ „	„	1711	=	2,855
„ „ „ „ nächsten	$^1/_2$ „	„	2832	=	4,708.

Die von BERTHELOT besprochene Proportionalität existirt demnach durchaus nicht in den Versuchen, auf welche er sich beruft.

Nach des Vf's. vor 4 Jahren publicirten Untersuchungen über die Reaction der Schwefelsäure auf's Wasser lässt sich die Wärmetönung beim Mischen von einem Molekül $8O_4H_2$ mit a Molekülen Wasser für alle Werthe von a = 1 bis a = 9, durch die nur zwei Constanten enthaltende Formel:

$$Ra = \frac{a}{a + 1{,}8615}\,17994^c$$

ausdrücken, es ist nämlich:

a	Formel	Versuch	Differenz
1	6288c	6272c	— 16c
2	9320	9364	+ 44
3	11105	11108	+ 4
5	13112	13082	— 30
9	14910	14940	+ 30

und man wird wohl aus diesen Zahlen schwerlich irgend ein Hydrat zwischen $8O_4H_2$ und der Zusammensetzung der resultirenden Flüssigkeit nachweisen können. Die Existenz

eines Hydrates $SO_4H_2 + H_2O$ in wässeriger Lösung ist demnach von Berthelot nicht durch die Erfahrung bestätigt.

Ebenso verhält es sich mit dem Hydrate $NO_3H + 2H_2O$, welches Berthelot ebenfalls als in wässeriger Lösung existirend betrachtete (C.-Bl. 1874. 289). Durch graphische Darstellung seiner Resultate bezüglich der Wärmetönung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser erhält Berthelot eine Curve mit Sprüngen, welche verschiedene Hydrate anzeigen sollten. Erstens ist aber zu bemerken, dass seine genannten Versuche durchaus nicht in der Art angestellt sind, dass sie sich ohne Willkür in graphischer Art darstellen lassen, denn die sich bildenden Flüssigkeiten haben nicht dieselbe Zusammensetzung, auch sind die verschiedenen Flüssigkeiten nicht derartig, dass sie eine continuirliche Reihe von Verdünnungen bilden. Zweitens hat Vf. schon vor einem Jahre (Ber. Chem. Ges. 6. 697) durch eine planmässige Untersuchung über die Wärmetönungen bei der Reaction von Salpetersäure auf Wasser unzweideutig dargelegt, dass die Curve zwischen Null und 5 Mol. Wasser völlig continuirlich und regelrecht ist. Vf. hat gezeigt, dass die Wärmeentwickelung beim Mischen von 1 Mol. NO_3H mit a Molekülen H_2O völlig genau durch folgende Formel

$$Ra = \frac{a}{a + 1{,}745} \cdot 9070^c = (NO_3H, aH_2O)$$

ausgedrückt wird, wenn a zwischen den Grenzen 0 und 5 liegt. In der ersten a. a. O. mitgetheilten Versuchsreihe wurde Salpetersäure, welche von 0,175 bis 5 Mol. Wasser mehr als das Hydrat enthielt, mit einer solchen Wassermenge gemischt, dass die Flüssigkeiten in allen Versuchen die Zusammensetzung $NO_3H + 100H_2O$ enthielten. Auf diese Weise werden die Resultate direct vergleichbar ohne willkürliche Interpolation. Da nun

$$(NO_3H, aH_2O) + (NO_3H, aH_2O, (100-a)H_2O) = (NO_3H, 100H_2O)$$

muss demnach, wenn, für dieselben Werthe von a, das Resultat nach der Formel zum Resultate des entsprechenden Versuches addirt wird, dieselbe Summe herauskommen. Dieses ist in der That der Fall, denn es ist

a	Ra	Versuch	Summe
0,175	826^c	6650^c	7476^c
0,5	2020	5458	7478
1,0	3304	4174	7478
1,5	4193	3292	7485
2,5	5341	2146	7487
3,0	5735	1720	7455
5,0	6723	758	7481

und die constante Grösse der Summe oder der aus jeder einzelnen Beobachtung berechneten Wärmetönung für die Reaction $(NO_3H, 100H_2O)$ zeigt, dass zwischen $a = 0$ und $a = 5$ die Wärmetönung beim Mischen der Salpetersäure mit Wasser eine völlig continuirliche, der obigen Formel entsprechende Function ist, und dass demnach durchaus keine Andeutung eines Hydrates von der Zusammensetzung $NO_3H + 2H_2O$ aus der Wärmetönung abzuleiten ist. Wenn Berthelot dennoch eine Curve mit Sprüngen erhält, ist die Ursache entweder in einer weniger genauen Untersuchung oder in der willkürlichen Interpolation zu suchen. (Ber. Chem. Ges. 7. 772.)

G. Gustavson, Versuche über *Wechselzersetzung* auf trocknem Wege. (Ann Chim. Phys. [5] 2. 200.)

F. A. Abel, Untersuchungen über die Eigenschaften der *explosiven Körper*. (Ann. Chim. Phys. [5] 2. 170.)

3. Anorganische Chemie.

R. Wippermann, Ueber *Tricyanwasserstoff*, eine der Blausäure polymere Verbindung. Vf. hat die von O. Lange (C.-Bl. 1873. 209) begonnenen Versuche fortgesetzt. Die Umwandlung der Blausäure in die polymere Modification scheint immer da zu erfolgen, wo sich Blausäure, wie man sich bisher auszudrücken pflegte, freiwillig zersetzt. Dazu ist, wie bekannt, die Abwesenheit selbst kleiner Mengen freier stärkerer Säuren erforderlich; durch die Gegenwart alkalischer Substanzen wird die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur sehr befördert. Das bei den ursprünglichen Versuchen von Lange angewendete Epichlorhydrin bewirkt dieselbe Zersetzung der Blausäure in Folge seiner Eigenschaft, sich mit manchen Säuren, z. B Chlorwasserstoff, direct zu vereinigen, so dass auch Epichlorhydrin zur Neutralisation solcher Säuren dienen kann. Andere Chloride, welche diese

Eigenschaft nicht besitzen, wie Dichlorhydrin, Acetochlorhydrin, bewirken die Zersetzung des Cyanwasserstoffes nicht. Wässerige Blausäure, die mit alkalischer Lösung in Berührung ist, geht nach einiger Zeit immer zum Theil in die polymere Modification über; einerlei ist, ob man die alkalische Reaction durch die Cyanverbindungen, die kohlens. Salze oder Hydroxyde des Kaliums, Natriums oder Ammoniaks veranlasst hat. Gleichzeitig entsteht immer reichlich die als *Azulmsäure* bezeichnete braune, humusartige Substanz. — Die *Tricyanwasserstoffsäure* lässt sich durch Ausziehen des Rohproductes mittels Aether als strahlig-blätterige Masse krystallisirt erhalten (triklinoëdrisch). Mit Bariumhydroxyd oder Chlor- und Jodwasserstoff wird sie unter Mitwirkung der Elemente von Wasser in *Glykokoll*, Kohlensäure und Ammoniak umgewandelt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 767.)

Fr. Frerichs, Zur Kenntniss des *Lanthans und Didyms*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 798.)

4. Organische Chemie.

Pavesi und **Rotondi**, Ueber einen *Kohlenwasserstoff*, erhalten durch *Glühen von Dolomit*. In einer Magnesiafabrik am Gardasee, in welcher Dolomit in eisernen Retorten destillirt und die Kohlensäure zur Darstellung von Dicarbonat verwandt wird, blieb nach Absorption der Kohlensäure ein mit leuchtender Flamme brennender Rückstand, den die Vff. als einen Kohlenwasserstoff erkannten, herrührend von einer in dem Dolomit enthaltenen höchst geringen Menge organischer Substanz. (Ber. Chem. Ges. **7**. 818.)

L. Henry, Ueber die Darstellung der *acetylenhaltigen Kohlenwasserstoffe* im Allgemeinen. Vf. betrachtet die Aldehyde von der allgemeinen Formel $C_nH_x.CH_2.COH$ als zur Darstellung acetylenartiger Kohlenwasserstoffe, $C_nH_x.C:CH$, geeignet; die Gruppe $-C:CH$ entspricht der Gruppe $-CH_2.COH$ der Aldehyde, weniger den Elementen eines Moleküls Wasser. Es ist aber offenbar nicht daran zu denken, acetylenartige Kohlenwasserstoffe aus den Aldehyden mittels directer und wirklicher Wasserentziehung zu erhalten, sondern man muss durch PCl_5 oder PCl_3Br_2 den Aldehyd zunächst in seine entsprechende Dichlor- oder Dibromverbindung, $C_nH_x.CH_2.CHX_2$, umwandeln und dann auf diese Verbindung zwei Mal hintereinander kaustisches Kali einwirken lassen, um 2 Mol. HX zu eliminiren. Auf diese Weise hat

G. Bruylants den *Valeraldehyd*, $C_5H_{10}O$, in einen acetylenartigen Kohlenwasserstoff, C_5H_8, umwandeln können, welcher nach der Constitution des Valeraldehyds das *Isopropylacetylen*, $(CH_3)_2CH.C:CH$ sein muss. Er ist eine farblose, sehr leichte Flüssigkeit, welche gegen 35° siedet. Er ist zugleich vierwerthig und acetylenartig und giebt ferner mit Brom nacheinander ein Di- und Tetrabromür. Mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung giebt er die für die Acetylenderivate charakteristischen Verbindungen. Mit diesem Kohlenwasserstoffe, über welchen Br. nächstens ausführlicher berichten wird, sind zwei schon bekannte isomer: zunächst das *Valerylen* von Reboul, welches nicht acetylenartig ist, $(CH_3)_2C:C:CH_2$, und dann der von Friedel aus dem Methylbutylaceton, $C_3H_7.CO.CH_3$, dargestellte, welcher acetylenartig und als das *normale Propylacetylen*, $CH_3.CH_2.CH_2.C:CH$, zu betrachten ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 759.)

L. Henry, Untersuchungen über *Glycerinderivate. Diallylverbindungen:* Ueber *Diallyldichlorhydrin*, $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$. Das Diallyl, welches zweifach die Eigenschaften der Allylverbindungen besitzt, bindet ein doppeltes Molekül unterchloriger Säure unter Bildung des genannten Productes. Dasselbe ist eine farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, ausserordentlich dicke und zähe Flüssigkeit. Sie besitzt, wie das Dichlorhydrin des Glycerins, einen frischen, angenehmen, jedoch schwächeren Geruch und schmeckt bitter und ätzend. Spec. Gew. 1,4 bei 7°; in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich; erstarrt bei $-20°$, ist bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar. Es kann zum Ausgangspunkte einer langen Reihe von vieratomigen Diallylderivaten dienen. Bis jetzt beschränkt sich die Zahl derselben auf zwei, nämlich $C_6H_{10}Br_4$ und $C_6H_{10}J_4$. Vf. hofft namentlich, dass ihm die Darstellung des *Diallylerythrits*, $C_6H_{10}(OH)_4$, gelingen wird. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 476.)

Ad. Baeyer und **H. Caro**, Ueber die Einwirkung der *salpetrigen Säure auf Dimethylanilin*. Das Product dieser Einwirkung ist das salzsaure Salz einer Base, *Nitrosodimethylanilin*, $C_6H_4N(CH_3)_2NO$, dessen Entstehung sich nach folgender Gleichung erklärt:

$$C_6H_5N(CH_3)_2HCl + NO_2H = C_6H_4N(CH_3)_2NOHCl + H_2O.$$

Dieses Salz bildet schön gelbe, kurze Nadeln, welche sich beim Erhitzen plötzlich, aber ohne Verpuffung, zersetzen; es löst sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe; Alkalien scheiden daraus grüne Blättchen ab, die aus der ätherischen Lösung in grossen, prachtvoll grün gefärbten Blättern auskrystallisiren und die freien Basen darstellen.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung der *Alkalien auf das salpetersaure Salz*. Trägt man letzteres in kochende verdünnte Natronlauge ein, so löst sich die zuerst in Oeltropfen abgeschiedene Base in kurzer Zeit auf, die dunkelgrüngelbe Farbe der Flüssigkeit geht in Rothgelb über und es entwickelt sich ein intensiver Geruch nach methylirtem Ammoniak. Um die hierbei entstehende Verbindung von saurem Charakter zu erhalten, kühlt

man die Flüssigkeit stark ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grosse flache Prismen von bräunlicher Farbe und starkem Glanze ab, welche die Zusammensetzung $C_6H_5NO_2 = C_6H_4(NO)OH$ besitzen und aller Wahrscheinlichkeit nach das so lange gesuchte *Nitrosophenol* sind. Erwärmt man diesen Körper mit Essigsäureanhydrid einige Zeit auf 100°, so erhält man eine durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz, die sich aus der Benzollösung in grossen concentrisch vereinigten Nadeln ausscheidet, den Acetyläther des Nitrosophenols, $C_6H_4(NO).O.C_2H_3O$. Das Nitrosophenol ist in Wasser löslich; auf Zusatz von Alkali entsteht eine rothgelbe Färbung; in alkalischer Lösung ist es beständig, in saurer sehr leicht veränderlich. Conc. Salzsäure wirkt bei gelindem Erwärmen so heftig ein, dass die Flüssigkeit in starkes Kochen geräth. Aether extrahirt daraus eine nach dem Verdunsten desselben krystallisirende Masse, die nach Chlorphenol riecht u. eine in schönen, farblosen Blättchen sublimirende Substanz enthält. Zinn und Salzsäure entfärben die braune Lösung der Substanz sehr leicht. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Nitrosophenol beim Erwärmen unter Entwickelung eines Geruches nach Chinon. Wahrscheinlich steht daher die Nitrosogruppe in der Hydrochinonstellung, entsprechend der Stellung der Nitrogruppe in dem farblosen Isonitrophenol. Hierfür spricht auch das Verhalten der Substanz gegen Salpetersäure. Die im ersten Momente braungelbe Lösung wird nämlich ohne Erwärmen in wenig Augenblicken farblos und färbt sich auf Zusatz von Kali schön gelb. (Bildung von Isonitrophenol?) Nitrosophenol kann also bei Gegenwart von Salpetersäure nicht existiren, und es erklärt sich dadurch der eigenthümliche Umstand, dass salpetrigsäurehaltige Salpetersäure mit Phenol nicht Nitrosophenol liefert. Die Gleichung, nach der das Nitrosophenol entsteht, ist aller Wahrscheinlichkeit nach folgende:

$$C_6H_4(N[CH_3]_2)(NO) + H_2O = C_6H_4(NO)(OH) + N(CH_3)_2H$$

und entspricht dem Vorgange bei der Zersetzung der Chrysanissäure durch Alkalien. (Ber. Chem. Ges. **7**. 809.)

L. Henry, Ueber *Schwefelcyankohlensäure* und ihre Derivate. Schwefelcyankohlens. Aethyl, $CO<^{OC_2H_5}_{CNS}$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf in Alkohol gelöstes Schwefelcyankalium:

$$KCNS + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} = CO<^{OC_2H_5}_{CNS} + KCl.$$

(In gleicher Weise vollzieht sich die Einwirkung bei Anwendung von Schwefelcyanammonium.) Der Aether bildet prismatische, ziemlich lange, zerbrechliche Krystalle, farblos und durchsichtig, geschmack- und beinahe geruchlos — wenigstens in der Kälte; gelinde erwärmt, verbreiten sie einen höchst unangenehmen Geruch; in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; Schmelzp. 41°, Erstarrungsp. 32°, Sdp. gegen 200° unter partieller Zersetzung. — *Schwefelcyansaures Kali*: sehr wenig löslich in Alkohol, selbst in heissem, in Wasser leicht löslich. Die übrigen Salze sind im Wasser unlöslich. — Die freie *Schwefelcyankohlensäure*, $CO<^{OH}_{CNS}$, krystallisirt aus der erkalteten wässerigen Lösung in kleinen weissen Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser ziemlich löslich und lässt sich mit Wasserdämpfen leicht sublimiren; Schmelzp. 43°; Geschmack scharf, Geruch schwach. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 464.)

A. C. Oudemans, Ueber die *Podocarpsäure;* ausführlicher Bericht. 1. Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Podocarpsäure und einiger Derivate derselben (Salze, Aether, Nitro-, Sulpho-, Amido-, Bromderivate, Aethyl- und Acetylderivate). 2. Ueber die Constitution der Podocarpsäure. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 385; C.-Bl. 1873. 693.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Aeby, Ueber das *Knochenphosphat.* (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 469.)

R. Gscheidlen, Ueber das *Reductionsvermögen des thätigen Muskels.* Zu dem von Grützner versuchten Nachweise, dass der thätige Muskel Sauerstoff verbraucht und die Fähigkeit erlangt, ihn leicht reducirbaren Stoffen zu entziehen, benutzte Vf. salpetersaures Natron, welches durch Reductionsmittel leicht in salpetrigsaures Salz übergeht. Er injicirte Fröschen einige C.-C. einer 1—10 procentigen Lösung von salpersaurem Natron in die Bauchvene oder unter die Haut, durchschnitt den einen Ischiadicus und tetanisirte den Frosch vom Rückenmarke aus durch den Inductionsstrom oder durch Strychnininjection. Nach 1—8 stündigem Tetanus wurden die Schenkelmuskeln gesondert zerkleinert und mit Wasser zerrieben, durch gestossenes Glas filtrirt (Filtriren durch Papier ist unzulässig, weil das Filtrirpapier häufig salpetrigsaures Ammoniak enthält). Versetzte Vf. nun die Auszüge mit Jodkaliumkleister und verdünnter Schwefelsäure, so trat im Extracte der thätigen Muskeln nach ½—1 Stunde Blaufärbung ein, in dem der unthätigen erst nach 34—36

Stunden oder noch später. Im ersteren Falle hat also eine Umwandlung von Nitrat in Nitrit stattgefunden, in letzterem nicht. Auch andere Reagentien zeigen diese Umwandlung von Nitrat in Nitrit an; so werden die Extracte thätiger Muskeln durch Diamidobenzoës. stärker gelb gefärbt, als die unthätigen Muskeln. Den grösseren Gehalt der unthätigen Muskeln an unverändertem Nitrate zeigt auch die Reaction mit Brucin und Schwefelsäure. Statt das salpetrigsaure Salz dem Frosche zu injiciren, kann man auch einfach thätig gewesene Muskeln einerseits und unthätige andererseits mit einer Lösung von salpetersaurem Kali verreiben: bei den thätigen tritt Nitritbildung ein, bei den unthätigen nicht. Diese reducirenden Stoffe des Muskels sind in Alkohol löslich, der alkoholische Auszug thätiger Muskeln giebt Nitritreaction, der unthätiger nicht. Die reducirende Wirkung äussert sich auch beim Indigo, wenn man die Luft genügend abschliesst. Bringt man die Extracte mit einigen Tropfen Indigolösung in gut verschliessbare Fläschchen, so wird die Flüssigkeit beim thätigen Muskel alsbald entbläut, beim unthätigen sehr viel später. Versuche an Säugethieren (Kaninchen) hatten keine so entscheidenden Resultate. Zwar trat auch hier die Bläuung des Jodkaliumkleisters bei dem thätig gewesenen Muskel früher ein, die Differenz war aber nicht so gross, wie beim Frosche (Med. C.-Bl. 1874. 468.)

Jaffé, Die *physiologische Wirkung des salpetersauren Diazobenzols*. Das Diazobenzol, ($C_6H_5N_2$), giebt schon bei den geringfügigsten Einflüssen seinen Stickstoff ab. Nicht minder unbeständig sind die Diazobenzolverbindungen; so spaltet sich das salpetersaure Diazobenzol schon beim blossen Kochen mit Wasser in Carbolsäure, Stickstoff und Salpetersäure. Wenn in diesem Verhalten ausserhalb des Organismus die Möglichkeit einer Carbolsäureabspaltung innerhalb des Organismus gegeben erscheint, so liess doch das Verhalten gegen alkalische Flüssigkeiten, welche unter N-Entwickelung roth und braun gefärbte complicirte Körper und kein Phenol erzeugen, das Zustandekommen einer Carbolsäurewirkung nach salpetersaurem Diazobenzol dem Vf. als unwahrscheinlich erscheinen, und in der That haben die Versuche gezeigt, dass eine Zerlegung nach dieser Richtung nicht stattfindet. Wurde Kaninchen 0,3—0,5 Grm. salpetersaures Diazobenzol subcutan injicirt, so trat nach einigen Minuten die heftigste Dyspnöe und der Tod unter allgemeinen epileptiformen Convulsionen ein. Die unmittelbar nach erfolgtem Respirationsstillstande vorgenommene Section liess zahlreiche Gasbläschen in den grossen Gefässtämmen erkennen, welche Vf. als freien N glaubt ansprechen zu müssen. An den Lungen u. der peritonealen Oberfläche des Darmes waren die Folgen von Luftembolien sichtbar. Während nach des Vf's. Ansicht hier die durch Gasentwickelung bedingten Circulations- und Respirationsstörungen die Thiere tödteten, ehe die anderen Zersetzungsproducte zur Wirkung kamen, boten die Versuche an Hunden und Fröschen ein ganz anderes Bild der Vergiftung dar. Bei Hunden fand diese Gasentwickelung überhaupt nicht Statt oder das gebildete Gas wurde vom Blute absorbirt, Frösche aber, bei denen Vf. dieselbe deutlich am blossgelegten Herzen während des Lebens beobachten konnte, wurden ja durch Respirations- und Circulationsstörungen nicht in der Weise berührt. Bei Hunden erzeugten 0,5—1,0 Grm., subcutan injicirt, nach einiger Zeit schwankenden unsicheren Gang, dann Lähmung der Hinterextremitäten, später auch der Vorderpfoten, auf sensible Reize wurde nur schwach oder gar nicht reagirt und erst nach mehreren Stunden trat Tod ohne Convulsionen ein. Bei schneller verlaufenden Vergiftung bestand auch mehr oder weniger tiefer Sopor. Die Respiration war bald beschleunigt, keuchend, bald unregelmässig und verlangsamt. Bei Fröschen machten sich gleichfalls Lähmungserscheinungen geltend, die Sensibilität, bez. Reflexaction, schien früher zu erlöschen, als die Fähigkeit zu willkürlichen Bewegungen. Wurden an der Vergiftung die Gefässe eines Beines unterbunden, so trat auch in diesem Beine ebenso schnell u. vollständig die Lähmung auf. Vf. nimmt daher an, dass die Paralyse centralen Ursprunges sei. Convulsionen wurden nicht beobachtet. Die Wirkung auf das Herz ist bei den verschiedenen Thierklassen nicht dieselbe. Bei Kaninchen und Hunden trat stets eine Beschleunigung der Pulsfrequenz ein, welche bei Hunden oft mehrere Stunden anhält, um bei tödtlichem Verlaufe allmälig in Herzlähmung überzugehen. Die Ursache der Pulsbeschleunigung beruht nach Vf. nicht oder wenigstens nicht immer auf Lähmung der Hemmungsapparate des Herzens. Bei Fröschen trat die Vermehrung der Pulsfrequenz nie ein, sondern von Anfang an Pulsverlangsamung und bald Herzstillstand. Wie der ganze Verlauf der Vergiftung durch salpetersaures Diazobenzol gegen die Abspaltung von Carbolsäure innerhalb des Organismus spricht, so hat die Untersuchung des Blutes und Harnes auch keine Momente für die Annahme einer Zerlegung in diesem Sinne geliefert. Bei Application per os konnten dem Organismus weit grössere Dosen einverleibt werden, als durch subcutane Injection, und dann gelang es dem Vf., im Urine Carbolsäure nachzuweisen, deren Entstehung Vf. auf eine schon innerhalb des Magens stattfindende Zerlegung des Diazobenzols zurückführt. (Arch. f. experim. Pathol. und Pharm.; Med. C.-Bl. 1874. 476.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

v. Gerichten, *Mineral- und Gesteins-Analysen. Buntkupfererz* von Grube Neuglück bei Wittichen im Schwarzwalde: 23,95 S, 64,03 Cu, 11,31 Fe. — *Oligoklas*, als Gemengtheil des Granites vom Geisinger Felsen im Fichtelgebirge: 61,36 SiO_2, 22,25 Al_2O_3, 1,60 Fe_2O_3, 1,10 CaO, Spuren MgO, 11,06 Na_2O, 2,07 K_2O. — *Natronorthoklas*, als Gemengtheil des Gneisses aus der Grube Wenzel bei Wolfach im badischen Schwarzwalde: 68,18 SiO_2, 16,60 Al_2O_3, 0,45 Fe_2O_3, 3,70 CaO, 1,38 MgO, 4,70 Na_2O, 5,81 K_2O. — *Basalt* von Weilburg in Nassau: 41,33 SiO_2, 18,31 Al_2O_3, 8,52 Fe_2O_3, 6,10 FeO, 11,76 CaO, 8,40 MgO, 1,01 K_2O, 2,34 Na_2O, 1,63 H_2O. (Arch. Pharm. [3] **4**. 493.)

Pavesi und **Rotondi**, Einwirkung *kohlensäurehaltiger Tagewässer auf granitische Gesteine*. Die Vff. hatten Gelegenheit, diese Einwirkung in einem von älteren Moränen herrührenden Terrain in der Nähe von Como auch in grösserer Tiefe zu studiren. Bei Exemplaren aus 8 Mtr. Tiefe verglichen sie die äussere zersetzte Rinde mit dem intacten Kerne und erhielten folgende Resultate:

	Unzersetzt	Zersetzt
In Salzsäure löslich	25,60	96,54
Kohlensäure	2,43	—
Eisenoxyd	1,99	3,45
Thonerde	66,91	—
Kalk	3,21	—

Kalk- und Aluminiumsilicat sind also allmälig völlig in Lösung übergegangen. (Ber. Ch. Ges. **7**. 818.)

R. Fresenius, *Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens* im Oedenburger Comitate in Ungarn. Das Wasser erscheint im Quellenschachte klar und ruhig; Blasen freien Gases steigen in demselben nur dann und wann auf. Im Glase erscheint das Wasser ebenfalls ganz klar, kleine Kohlensäureperlen steigen in demselben auf. Beim Stehen im Glase setzen sich zahlreiche Gasperlen an den Wänden an. Beim Schütteln einer mit dem Wasser zur Hälfte gefüllten Flasche entbindet sich eine reichliche Menge Gas, welches erkennbar, aber schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Bei grösseren Wassermengen ist der schwache Geruch nach Schwefelwasserstoff schon ohne Schütteln des Wassers wahrnehmbar. Der Geschmack des Wassers ist weich, angenehm, prickelnd säuerlich, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernd. Die Temperatur desselben betrug am 15. Juli 1873 bei 20° R. = 25° C., Lufttemperatur 9,8° R. = 12,25° C. Das spec. Gew. des Wassers ergab sich, nach der vom Vf. angegebenen Methode bestimmt, bei 25° C. zu 1,002459. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung. In der ersten Rubrik sind die kohlensauren Salze als einfache Carbonate, in der zweiten als wasserfreie Dicarbonate berechnet.

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlens. Natron	0,616796 p. M.	0,872631 p. M.
„ Lithion	0,000069	0,000110
„ Ammon	0,002367	0,003451
Schwefels. Kali	0,047061	0,047061
„ Natron	0,076982	0,076982
Chlornatrium	0,096746	0,096746
Bromnatrium	0,000229	0,000229
Jodnatrium	0,000011	0,000011
Phosphors. Natron	0,000561	0,000561
Kohlens. Kalk	0,669365	0,963886
„ Strontian	0,001117	0,001450
„ Magnesia	0,209605	0,319398
„ Eisenoxydul	0,006916	0,009539
„ Manganoxydul	0,000753	0,001041
Kieselsäure	0,061242	0,061242
Summe der festen Bestandtheile	1,789820 p. M.	2,454338 p. M.
Kohlens., mit den Carbonaten zu Dicarbonaten verbunden	0,664518	—
Kohlens., völlig freie	1,669805	1,669805
Summe aller Bestandtheile	4,124143 p. M.	4,124143 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlens. Baryt, Spuren.	Organ. Substanzen, Spuren.
Salpeters. Natron, Spuren.	Schwefelwasserstoff, Spuren.
Bors. Natron, Spuren.	Stickstoff, Spuren.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (12,25°) u. Normalbarometerstand:

die völlig freie Kohlens. in 1000 C.-C. Wasser	887,19 C.-C.
die freie u. halbgebundene Kohlensäure in 1000 C.-C. Wasser	1240,26 C.-C.

Hieran schliesst Vf. eine vergleichende Zusammenstellung dieses Sauerbrunnens mit Geilnauer Quelle und der Teinacher Bachquelle, und macht Mittheilung über die Versendung des Deutsch-Kreutzer Wassers. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 454.)

7. Analytische Chemie.

S. W. Johnson und **G. W. Hawes**, Ueber *Elementaranalyse mittels chroms. Kalis.* Das zweifach chroms. Kali kann mit Vortheil an Stelle des chromsauren Bleies zur Verbrennung organischer Körper benutzt werden. Das käufliche Salz wird umkrystallisirt u. geschmolzen und dann in entsprechendem Verhältnisse mit frisch geglühtem Porcellanthone gemischt. Für die meisten Fälle eignet sich ein Gemisch von 40 p. c. Chromat und 60 p. c. Kali, nur für die Verbrennung von Graphit erwies sich eine Mischung mit 55 p. c. Chromat als vortheilhafter. (Sill. Amer. Journ. [3] **7**. 465.)

Fr. Frerichs, *Trennung des Bariums von Strontium, Calcium und Magnesium* durch neutrales chromsaures Kalium. Vf. theilt Versuche mit, welche zeigen, dass diese Methode (vergl Kämmerer, C.-Bl. 1874. 186) auch quantitativ genaue Resultate giebt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 800.)

L. W. Jassoy, *Nachweis von Morphin neben Chinin.* Schüttelt man schwefels. Chinin mit etwa dem 20fachen Gewichte Wasser, so wird etwa beigemischtes schwefelsaures oder salzsaures Morphin in Lösung gehen, während der grösste Theil des Chinins ungelöst bleibt. Filtrirt man nun und setzt zu dem Filtrate einige Tropfen aufgelöste Jodsäure, so wird, wenn Morphin zugegen war, die Flüssigkeit sich gelb färben von frei gewordenem Jod. Setzt man nun etwas Chloroform zu u. schüttelt, so wird sich dieses mit violetrother Farbe am Boden ablagern. War kein Morphin vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit farblos, nur bekommt sie die Eigenschaft zu fluoresciren, gerade als wenn man Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt hätte. — Bei salzs. Chinin gestaltet sich die Sache etwas anders, da dieses Salz weit löslicher in Wasser ist, als das schwefelsaure. Verfährt man, wie oben angegeben, so wird, war Morphin zugegen, sofort Gelbfärbung eintreten: es wird aber nur dann gelingen, das frei gewordene Jod in Chloroform überzuführen, wenn in dem Gemische das Morphin die relative Mehrheit ausmachte. Anderen Falls wird zwar auch Gelbfärbung eintreten; das frei gewordene Jod scheint sich aber mit dem vielen in Lösung vorhandenen Chinin sofort zu verbinden, so dass man es weder durch Schütteln mit Chloroform noch durch Zusatz von Stärkekleister nachweisen kann (vgl. Fredekking, C.-Bl. 1874. 408). Die Gelbfärbung der Flüssigkeit genügt indessen schon allein, um die Gegenwart des Morphins oder eines anderen, nicht in das Chinin gehörenden und ebenso wie Morphin auf Jodsäure wirkenden Körpers darzuthun. (Arch. Pharm. [3] **4**. 517.)

8. Technische Chemie.

A. Bauer, Die *chemische Grossindustrie auf der Wiener Weltausstellung: Quellen des Schwefels.* (Pol. J. **212**. 410.)

J. Schnauss, Ueber den *Glimmer* und seine Verwendung. (Arch. Pharm. [5] **4**. 506.)

Aug. Vogel, *Phosphorsaurer Kalk als Nebenproduct der Leimfabrication.* Bekanntlich werden in Leimfabriken die frischen Knochen mit Salzsäure behandelt, welche den phosphorsauren Kalk unter Zurücklassung der Leimsubstanz auflöst. Diese saure Flüssigkeit versetzt man, um den darin gelösten phosphorsauren Kalk zu gewinnen, mit überschüssigem kaustischen und kohlens. Kalk. Der getrocknete Absatz ist selbstverständlich ein Gemenge aus phosphors. Kalk mit kaustischem und kohlens. Kalk. **Kalvoda** hat durch Titriren mit essigsaurem Uran die Phosphorsäure in diesem Producte quantitativ bestimmt. Als Mittel aus mehreren Bestimmungen ergiebt sich der Phosphorgehalt zu 18 p. c. Da hiernach der Gehalt an phosphors. Kalkerde durchschnittlich über 40 p. c. beträgt, so dürfte sich dieses Nebenproduct der Leimfabrication unter Umständen vortheilhaft als Düngmittel verwenden lassen. (N. Rep. Pharm. **23**. 264.)

Pavesi und **Rotondi**, Anwendung der *schwefligen Säure zur Bereitung von Superphosphaten.* In der Absicht, die Schwefelsäure bei der Bereitung von Superphosphaten durch ein billigeres Material zu ersetzen, haben die Vff. Lösungen von schwefliger Säure auf Knochenpulver einwirken lassen. Bezüglich der Löslichkeit des Calciumphosphates in wässeriger schwefliger Säure und der aus dieser Lösung sich absetzenden Krystalle haben sie die früheren umfassenderen Angaben von W. Gerland (C.-Bl. 1870. 22; 1871. 355) bestätigt gefunden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 818.)

A. F. Wendt, *Antimongewinnung und Schmelzung* in Canada. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 237.)

Hampe, Beiträge zur *Metallurgie des Kupfers.* (Schluss.) (Ztschr. f. B.-, Hütten- und Salinenw. **22.** 93.)

A. Hilger, Analyse eines *Leuchtgases*, aus Paraffinöl dargestellt. Ein solches Gas, aus den Rückständen der Paraffinbereitung, sogen. Paraffinöl, dargestellt, hat ein spec. Gew. von 0,724 und bestand in 100 Thln. aus 28,91 schweren Kohlenwasserstoffen, 54,92 leichtem Kohlenwasserstoff, 5,65 Wasserstoff, 8,94 Kohlenoxydgas, 0,82 Kohlensäure. (Arch. Pharm. [3] **4.** 493.)

G. Th. Gerlach, Untersuchung einiger *Gaswässer aus Gasanstalten.* (Polyt. Journ. **212.** 417.)

Fr. Anthon, Ueber *Melassenbildung.* (Pol. J. **212.** 414.)

Zur Kenntniss des krystallinischen u. amorphen Zustandes,

von

DUVERNOY.

(Schluss.)

Metaphosphorsaures Natron. Die glasige, amorphe Modification dieses Salzes ergab bei ihrer Auflösung in Wasser von 16° eine Erhöhung der Temperatur auf 19°.

Wollte man etwa annehmen, dass diese bedeutendere Wärmeentwickelung, zum Theil wenigstens, daher rühre, dass hier Wasser chemisch gebunden werde, indem die zur Trockne abgedampfte Lösung einen Antheil Wasser zurückhält, so spricht dagegen der Umstand, dass die bis zur Consistenz eines dicken Schleimes abgedampfte Lösung bei ihrer Wiederauflösung in Wasser eine gleich grosse Erhöhung der Temperatur bewirkte.

Die krystallinische Modification des genannten Salzes dagegen zeigte bei ihrer Auflösung in Wasser von 18° ein Sinken des Thermometers auf 16°.

Weinsäure. Bei Auflösung krystallisirter Weinsäure in Wasser von 15° findet eine Erniedrigung der Temperatur um volle 6° Statt.

Wird dagegen die amorphe Modification dieser Säure, die Meta-Weinsäure, unmittelbar nach ihrem Erstarren und Erkalten, bevor sie wieder in krystallinischen Zustand übergegangen ist, was nach einiger Zeit zu geschehen pflegt, in Wasser von 20° gelöst, so erhöht sich die Temperatur der Lösung um 1,5—2°.

Chinin. Krystallisirtes Chinin zeigte bei seiner Lösung in Weingeist von 16° eine Erniedrigung der Temperatur um 4—5°.

Wird dagegen eine gesättigte alkoholische Lösung von Chinin durch Wasser gefällt, so wird das Chinin in amorphem, zähflüssigem Zustande niedergeschlagen. Giesst man nun die überstehende Flüssigkeit ab, lässt den Niederschlag an der Luft erhärten, bringt denselben bei gelinder Wärme zur völligen Trockne und löst ihn nun in gepulvertem Zustande wieder in Weingeist auf, so findet, ungeachtet sich derselbe in Weingeist weniger leicht löst als das krystallisirte Chinin, doch eine leichte Erhöhung der Temperatur um 0,6—0,8° statt, während das krystallisirte Chinin eine Erniedrigung der Temperatur um nahezu 5° gezeigt hatte.

Das amorphe Chinin geht jedoch allmälig in den krystallinischen Zustand über und man muss daher den erwähnten Versuch anstellen, ehe dieser Uebergang sich vollzogen hat.

An die eben erwähnten Körper, welche bald in krystallinischem, bald in amorphem Zustande erscheinen können, reihen sich zwei chemisch nahe verwandte Stoffe, die Gallus- und die Gerb-Säure (Tannin) an, von welchen die erstere krystallinisch, die andere amorph ist. Es tritt nämlich bei der Lösung der Gallus-Säure in Weingeist eine Erniedrigung der Temperatur um volle 2° ein, während bei der Lösung der Gerbsäure in Weingeist oder Wasser eine Erhöhung derselben um 2—3° statt-

findet, nur dass bei der weingeistigen Lösung diese Erhöhung rascher eintritt und stärker ist als bei der wässrigen.

Was ferner geeignet ist, die Krystallisation zu hemmen oder zu erschweren, bringt ähnliche Wirkungen in Beziehung auf Wärmeentwickelung bei der Lösung hervor.

Bekanntlich verliert die Weinsäure durch Auflösung in Weingeist, wenigstens für einige Zeit, die Fähigkeit zu krystallisiren, und stellt, bis zur Syrupsdicke eingedampft, nach dem Erkalten eine bräunliche, durchscheinende, gummiartige Masse dar, welche sich nur langsam wieder in Weingeist löst.

Während nun bei der Lösung der krystallisirten Weinsäure in Weingeist das Thermometer von 15° bis auf 10° und darunter fällt, findet bei der Lösung der hievor erwähnten gummiartigen Säure, ungeachtet der Langsamkeit, womit dieselbe erfolgt, eine leichte Erhöhung der Temperatur um etwa 0,5° statt.

Bei einem andern Versuche wurde die zur Syrupsdicke abgedampfte alkoholische Lösung der Weinsäure in Wasser aufgelöst und nun abermals abgedampft. Nach dem Erkalten stellte sich eine dicke, schleimige oder gallertartige, durchscheinende Masse dar, welche bei ihrer Wiederauflösung in Wasser eine Temperaturerhöhung von 1 bis $1^1/_2$° bewirkte.

Als eine andere Probe der erwähnten dickschleimigen Masse am folgenden Tage theilweise in krystallinischen Zustand übergegangen war, fand jetzt bei ihrer Lösung in Wasser eine Temperatur-Erniedrigung von 1—2° statt.

Aehnlich wie die Weinsäure verhält sich auch die Citronensäure.

Bei Lösung der krystallisirten Säure in Weingeist wurde eine Erniedrigung der Temperatur von anfänglichen 20° auf 8° wahrgenommen. Bis zur Syrupsdicke abgedampft, stellte sich nach dem Erkalten eine durchsichtige, dickliche, schleimige Masse dar, welche die Fähigkeit, zu krystallisiren, verloren zu haben schien, wenigstens im Verlaufe mehrerer Tage sich nicht krystallinisch umsetzte. Bei Zusatz von Weingeist zu dieser amorphen Masse stieg das Thermometer von 20° auf beinahe 21°.

Aehnliche Resultate erhält man durch Zusatz fremder Stoffe, welche die Krystallisation verhindern oder verlangsamen.

Werden gleiche Theile Zucker und Weinsäure in Wasser gelöst und bis zur Syrupsdicke abgedampft, so stellt die Mischung nach dem Erkalten eine dickliche, bräunliche, durchscheinende Masse dar, welche bei ihrer Lösung in Wasser von 20° eine Erhöhung der Temperatur um 0,5—1° ergab.

Als am folgenden Tage sich kleine Krystalle in einem übrig gelassenen Theile der schleimigen Masse gebildet hatten, sank die Temperatur, bei der Lösung in Wasser, um 1°, und nachdem die Krystallisation weiter fortgeschritten war, um 3°.

Gleiche Theile Zucker und Tartarus natronatus, in Wasser gelöst, und hierauf zur Trockene abgedunstet, bildeten eine gummiartige, durchscheinende, bräunlichgelbe Masse, welche durch Anziehung von Feuchtigkeit bald klebrig wurde. Als dieselbe, unmittelbar nach dem Austrocknen gröblich gepulvert, in Wasser von 15° gelöst wurde, stieg das Thermometer auf 16°, während die Lösung des krystallisirten Tart. natron. in Wasser ein Sinken der Temperatur um mindestens 3° ergab.

Ein ähnliches Verhalten zeigte eine Mischung von gleichen Theilen Alaun und Zucker. Nachdem dieselbe in Wasser gelöst, und im Wasserbade fast bis zur Trockne abgedampft worden, bildete sie eine dicke, extractartige, braune, nach Caramel riechende und schmeckende Masse, welche an der Luft bald feucht wurde, und sich in Wasser von 16° unter Erhöhung der Temperatur auf beinahe 18° löste, während die Lösung des Alauns für sich allein in Wasser von 15° eine Erniedrigung der Temperatur um einen vollen Grad ergeben hatte.

Krystallinisches Eisenchlorid ergab bei seiner Lösung in Wasser von 15° eine Erniedrigung der Temperatur um nahezu 4°. Wird dasselbe mit gleichviel Zucker in Wasser gelöst, und im Wasserbade bis zu beginnender bräunlicher Färbung abge-

dampft, so bildet es nach dem Erkalten eine Masse von der Consistenz eines dicken Syrups, welche bei ihrer Lösung in Wasser von 15° eine Erhöhung der Temperatur auf 17,5° ergab.

Rohrzucker verliert bekanntlich in seiner Verbindung mit Kalk seine Krystallisirbarkeit, und stellt nach dem Abdampfen der wässrigen Lösung eine dicke, schleimige Masse dar, bei deren Auflösung in Wasser von 15° der Thermometer auf 16° und darüber stieg.

Zucker 2 Theile, mit arab. Gummi 1 Theil, in Wasser gelöst, und hierauf zur Trokne abgedampft, stellten eine feste, formlose, durchscheinende Masse dar, welche bei ihrer Auflösung in kaltem Wasser eine Erhöhung der Temperatur um 0,5° bis 1° zeigte.

Ebenso findet bei einer Mischung von Zucker mit Malzextract oder Süssholzsaft, wenn dieselbe in Wasser gelöst, zur Consistenz einer dicklichen, fadenziehenden Masse eingedampft worden, eine leichte Erhöhung der Temperatur um einen halben bis ganzen Grad statt.

Wird durch die Beimischung eines nicht krystallirbaren Stoffes die Krystallisirbarkeit nur beschränkt, nicht aber völlig aufgehoben, so findet bei der Lösung einer solchen Mischung in Wasser zwar eine Wärmeabsorption statt, doch weniger bedeutend, als wenn der krystallisirbare Bestandtheil für sich allein gelöst worden wäre.

Als Beispiel dieser Art möge folgendes dienen: Tart. natron. 2 Thle. und Gummi arab. 1 Thl. wurden in Wasser gelöst, und hierauf bis nahe zur Trockne abgedampft. Die Masse war nach dem Erkalten fest, formlos, dabei jedoch nur halb durchscheinend, und Tropfen, welche vor dem Erstarren auf ein Glasplättchen gebracht worden waren, zeigten nach dem Festwerden krystallinische Bildung in Mitten der fest gewordenen Schleimmasse. Bei der Auflösung in Wasser, welche unmittelbar nach dem Erkalten vorgenommen wurde, zeigte sich auch ein Sinken der Temperatur um 0,5°, welches allerdings gering ist gegen die Temperatur-Erniedrigung, welche beim Auflösen des Tart. natron. an und für sich stattfindet, welche mindestens 3° beträgt.

Als diese Masse am folgenden Tage noch mehr krystallinisch und undurchsichtiger geworden war, fand während ihrer Lösung in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur um 2° statt.

Die natürlichen festen Fette sind zwar dem äusseren Ansehen nach formlos, bestehen aber in der That aus einer Mengung fester, krystallinischer Stoffe mit solchen, welche bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind, woraus es sich auch erklärt, dass bei ihrer Auflösung in Aether oder Chloroform Wärme gebunden wird.

Aehnliches gilt von den Seifen, wenigstens den festen, als krystallinischen fettsauren Natronsalzen, daher bei ihrer Lösung in Wasser oder Weingeist, ebenfalls Wärme verschwindet.

Die einzige wenigstens scheinbare Ausnahme, welche mir bis jetzt vorkam, ist der Borsäureweinstein, oder das Doppelsalz aus weinsaurem Kali und weinsaurer Borsäure, welches, zur Trockne eingedampft, eine amorphe, gummiartige Masse bildet, die sich aber dem ungeachtet unter Wärmeabsorption in Wasser löst.

Ob dieses Salz jedoch als ein amorpher Körper, im eigentlichen Sinne des Wortes, zu betrachten ist, erscheint zweifelhaft. Denn einmal stellt dasselbe, durch Weingeist aus seiner wässerigen Lösung gefällt, ein anscheinend krystallinisches Pulver dar, dessen Form jedoch, wegen Kleinheit und leichter Zerfliessbarkeit seiner Theilchen, auch mit Hülfe des Mikroskops nicht näher zu bestimmen war.

Fürs zweite diffundirt eine wässrige Lösung von Borsäureweinstein sehr leicht und rasch durch Pergamentpapier, was sich aus der alsbaldigen Röthung von blauem Lackmuspapier jenseits des Dialysators ergiebt, und gleichfalls dafür spricht, dass dieses Salz zu den krystallinischen und nicht zu den Colloidsubstanzen gehört.

Endlich äussern Stoffe, welche der Krystallisation anderer krystallinischer Körper

hemmend entgegenwirken, wie Gummi arab. dieselbe Wirkung auch auf den Borsäureweinstein, wie nachstehender Versuch zeigt.

Gleiche Theile Borsäureweinstein und arab. Gummi wurden in Wasser gelöst, und hierauf im Wasserbade zur Trockene abgedunstet. Die erhaltene Masse war hart, weisslich gummiartig und löste sich, gepulvert, in Wasser von 16° unter Wärmeentbindung bis auf nahezu 19° auf.

Als nach ein paar Monaten die übrig gebliebene Masse, welche inzwischen in einem verkorkten Gläschen verwahrt worden war, wiederum in etwas Wasser gelöst wurde, zeigte sich statt einer Erhöhung der Temperatur eine Verminderung derselben um 1° und darüber. Es scheint demnach die Masse, ungeachtet sie äusserlich unverändert erschien, eine Umlagerung ihrer kleinsten Theilchen erfahren zu haben, welche der krystallinischen Anordnung einigermassen zu vergleichen ist.

Als nun die Lösung abermals zur Trockne abgedampft worden, zeigte sich auf Zusatz von etwas Wasser wiederum eine Erhöhung der Temperatur um nahezu 3°.

Ueberdies ist nicht sowohl das äussere Ansehen, ob deutlich krystallinisch oder anscheinend amorph, in dieser Beziehung maassgebend, als vielmehr die innere Structur, indem z. B. Schwefelblumen und noch mehr Schwefelmilch, welche doch keinerlei krystallinische Form erkennen lässt, sich unter bedeutender Wärmeabsorption in Schwefelkohlenstoff lösen, während der amorphe Schwefel, welcher sich in seinem Aeusseren nicht oder kaum von der Schwefelmilch unterscheiden lässt, sich unter Wärmeentbindung in Alkohol löst.

Ich glaube in Vorstehendem genügende Beispiele als Beweis dafür beigebracht zu haben, dass die Entbindung oder Bindung von Wärme bei der Lösung in indifferenten Flüssigkeiten, welche keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung verursachen, hauptsächlich in dem formlosen oder krystallinischen Zustande der Körper begründet ist, zumal derselbe Körper, je nachdem er sich in dem einen oder anderen dieser beiden Zustände befindet, ein entgegengesetztes Verhalten zeigt, und sonst krystallinische Stoffe, durch Hemmung der Krystallisation, sich wie amorphe verhalten.

Suchen wir den Grund dieses verschiedenen Verhaltens zu erforschen, so ist zunächst Folgendes in Betracht zu ziehen.

Bei jeder chemischen Verbindung, sei sie auch noch so wenig energisch, pflegt Wärmeentwickelung stattzufinden. Als eine, wenn auch noch so lockere, chemische Verbindung scheint aber die Lösung eines Körpers in einer Flüssigkeit betrachtet werden zu müssen, mit welcher er keine nähere chemische Verbindung eingeht, sondern nach deren Verdunstung er unverändert zurückbleibt. Wenn nämlich die Auflösung eines festen Körpers, eines Salzes z. B. in Wasser, nur in einem mechanischen Eindringen des Lösungsmittels in die Poren oder Zwischenräume der kleinsten Massetheilchen bestände, ohne dass einige, wenn auch noch so schwache chemische Verwandtschaft mitwirkte, so sieht man nicht ein, warum das eine Salz sich mehr, das andere weniger, ein drittes gar nicht sollte vom Wasser durchdringen lassen; warum das eine in warmem Wasser ungleich löslicher ist als in kaltem, während die Löslichkeit eines anderen durch die Temperatur wenig oder gar nicht beeinflusst wird; warum ferner von zwei, in Wasser ungefähr gleich löslichen Salzen, das eine sich auch in Weingeist löst, das andere nicht; warum endlich andere Salze von Säuren gelöst werden, nicht aber von Wasser etc.

Aus der Annahme eines, wenn auch noch so niederen Grades chemischer Affinität erklärt es sich denn auch, warum bei der Lösung amorpher Stoffe in den ihnen entsprechenden Lösungsmitteln eine Erhöhung der Temperatur wahrgenommen wird.

Warum nun aber das entgegengesetzte Verhalten bei der Lösung krystallinischer Stoffe, bei welchen die chemische Affinität doch nicht minder wirksam ist?

Man glaubte früher dieses daraus erklären zu müssen, dass bei der Lösung krystallisirter Körper, namentlich Salze, in Wasser, eine Vergrösserung des Volumen

stattfinde. So sucht z. B. VAUQUELIN (Ann. de Chim. T. IV. p. 286) sowohl auf Grund theoretischer Ansichten und besonders der mit der Auflösung krystallisirter Salze in Wasser verbundenen Wärmeabsorption, als durch directe Versuche die Behauptung von MONGE zu widerlegen, dass bei der Lösung einiger Salze in Wasser, eine Volumenverminderung stattfinde.

Ich habe jedoch in einem schon vor längerer Zeit veröffentlichten Aufsatze (Ueber die ausdehnende Wirkung der Krystallisationskraft etc. in LEONHARD und BRONN's Jahrb. f. Mineralogie 1852. S. 781) nachgewiesen, dass die Angabe MONGE's dennoch begründet ist, indem ich fand, dass, mit Ausnahme einiger Ammoniaksalze, bei der Lösung der meisten übrigen Salze in Wasser von 15° eine mehr oder minder ausgesprochene Verminderung des Volumens stattfindet, was auch inzwischen von anderer Seite, und neuerdings namentlich von VALSON (Chem. C.-Bl. 1872. Nr. 2. S. 31) bestätigt worden ist.* Wie reimt sich nun aber die Wärmeabsorption zusammen mit gleichzeitiger Contraction der Lösung?

Zur Beantwortung dieser Frage mag das Beispiel des Wassers bei seinem Uebergange aus dem gefrorenen in den flüssigen Zustand dienen.

Hierbei wird bekanntlich eine bedeutende Menge Wärme gebunden, während doch das Wasser bei 0° einen ungleich geringeren Raum einnimmt als das Eis. Diese grössere Dichtigkeit des Wassers, vergleichsweise zu dem Eise, kann jedoch, ohne der sinnlichen Anschauung offenbar zu widersprechen, nicht als eine absolute betrachtet werden, sofern nicht anders angenommen werden kann, als dass die Massetheilchen des gefrorenen Wassers nach gewissen Richungen hin wenigstens, enger und fester mit einander verbunden sind, als die des flüssigen Wasser, wenn schon letztere im Allgemeinen eine geringere Entfernung unter einander haben als jene.**

Wenn jedoch die Moleculartheile des Eises nach gewissen Linien und Flächen inniger und fester mit einander zusammenhängen als die des Wassers, so lässt sich, um das geringere specifische Gewicht des Eises zu erklären, nichts Anderes annehmen, als dass dessen Massetheilchen nach anderen Seiten hin ungleich lockerer zusammenhängen oder Zwischenräume zwischen sich lassen.

Abgesehen von der Wahrscheinlichkeit, dass die Körperatome sich nicht unmittelbar berühren, sondern Zwischenräume zwischen sich lassen — wofür schon die Ausdehnung durch die Wärme spricht — so kommt bei den Krystallen noch der besondere Umstand in Betracht, dass sich dieselben nach den Fügungsklüften oder Blätterdurchgängen viel leichter spalten und trennen lassen, als nach einer anderen Richtung.

Diese Erscheinung beweist augenscheinlich, dass der Zusammenhang der Theile, nach der Richtung dieser Fügungsklüfte ein weniger inniger ist, dass dieselben vielmehr hier nur lose aneinander liegen, und sich wahrscheinlich grössere Zwischenräume zwischen den angrenzendea Krystallflächen finden.

Bedenkt man aber, dass sich diese Trennung in kleinere krystallinische Theile ins Unendliche fortsetzen lässt, so erklärt sich, wie die grössere Dichtigkeit der Masse im krystallinischen Zustande durch das Vorhandensein solcher Zwischenräume mehr oder weniger ausgeglichen, und bei einzelnen, wie beim Eise, sogar überwogen wird.

*Zu bemerken ist hierbei jedoch, dass bei mehreren Salzen, wie kohlensaures und phosphorsaures Natron, kohlensaures Ammoniak, weinsaures Kali-Natron, essigsaures Blei und einige andere, die bei der Auflösung in kaltem Wasser stattfindende Contraction bei erhöhter Temperatur sich in Expansion verwandelt. (S. meinen oben erwähnten Aufsatz S. 24.)

**Auch die beim Uebergange der Körper aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand stattfindende Wärmeentwickelung ist als ein Beweis dafür anzusehen, dass ihre Masse-Theilchen sich hierbei nach gewissen Richtungen enger aneinander schliessen oder verdichten, was auch daraus hervorgeht, dass die Körper bei diesem Uebergange in der Regel ein grösseres spec. Gewicht annehmen.

Einen weiteren Beweis für das Bestehen freier Zwischenräume im Inneren der Krystalle liefert der Umstand, dass die meisten aus wässeriger Lösung anschiessenden Krystalle etwas Mutterlauge in sich einschliessen, welche erst allmälig aus denselben verdunstet. Andere Male jedoch geht dieses eingeschlossene Wasser erst bei höherer Temperatur, durch Zersprengen der Krystalle ab. Diese Decrepitation findet zuweilen erst bei so hoher Temperatur statt, dass es schwer begreiflich ist, wie die Cohäsionskraft des Salzes der Tension des Wassers so lange widerstehen konnte. (Berzellius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. III. S. 36.)

(Ein ähnliches Beispiel habe ich gelegentlich an Schwefelkrystallen beobachtet, welche aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff angeschossen waren.

Dieselben waren durchscheinend, glänzend, von lichtgrünlichgelber Farbe. Als sie unter Wasser bis zu 100° erwärmt wurden, entwichen häufige Gasblasen, welche einen deutlichen Geruch nach Schwefelkohlenstoff hatten und, durch eine Capillarröhre ausströmend, mit blauer Flamme brannten.

Nach diesem Auskochen zeigten die Krystalle, ungeachtet sie, der Mehrzahl nach, ihre frühere Form beibehalten hatten, ein sehr verändertes Aussehen, indem sie ihre Durchscheinenheit und ihren Glanz verloren hatten, und dagegen undurchsichtig, matt geworden, und statt der früheren gelben Farbe mit leichtem Schein ins Grünliche eine rein gelbe Farbe angenommen hatten. Ausserdem hatte sich ihr specifisches Gewicht von 2,04 auf 1,996 vermindert. Da die Krystalle in demselben Gläschen, in welchem sie ausgekocht worden, geblieben und von einer Wasserschichte bedeckt waren, bis zur Zeit der Bestimmung ihres specifischen Gewichtes, so ist diese Verminderung desselben von einem Eindringen der Luft in die entstandenen Ritzen und Sprünge nicht wohl herzuleiten.

Nachdem ein anderer Theil jener Krystallisation über 1 Jahr lang in einer einfachen Papierkapsel aufbewahrt worden war, zeigten dieselben noch ganz dasselbe Aussehen wie die frisch erhaltenen. Schon beim Zerkleinern derselben liess sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelkohlenstoff wahrnehmen, und als der obige Versuch mit denselben wiederholt wurde, zeigte sich ganz die gleiche Erscheinung, nämlich die Entwickelung zahlreicher, nach Schwefelkohlenstoff riechender Gasblasen, und dieselbe Veränderung in ihrem Aussehen, wie in ihrem specifischen Gewichte. Sie scheinen daher den Schwefelkohlenstoff, welchen sie beim Krystallisiren in ihre Zwischenräume aufgenommen hatten, trotz seiner Flüchtigkeit, die lange Zeit über in sich zurückbehalten zu haben.)

In der Regel entweicht jedoch das in den Krystallen eingeschlossene Wasser schon kurze Zeit, nachdem sie an der Luft gelegen waren, und wird durch Luft aus der Atmosphäre ersetzt. Eben solcher Luftgehalt wird auch bei Salzen beobachtet, welche, ohne vorher in Wasser gelöst worden zu sein, durch blosse Wärme geschmolzen wurden, und hiernach an der Luft erstarrten. Daher sieht man aus allen Salzkrystallen, welche auch nur ganz kurze Zeit an der Luft gelegen waren, bei ihrer Lösung in Wasser, zahlreiche kleine Luftbläschen emporsteigen, deren Entwickelung bis zur beendigten Lösung fortdauert.

Bei der Lösung amorpher Körper, wie Gummi arab. u. dgl. entweicht zwar auch hin und wieder ein Gasbläschen, welches im Innern eingeschlossen und öfters schon äusserlich sichtbar war; allein die Luftentwickelung ist hier weit weniger gleichmässig als bei den Salzkrystallen, die Bläschen häufig grösser und in längeren, unregelmässigen Zügen sich entwickelnd.

Die bei Lösung der Krystalle in Wasser sich entwickelnden Gasbläschen rühren aber nicht allein von der, denselben äusserlich anhängenden Luft her, sondern diese ist dem grössten Theile nach in ihrem Innern enthalten, indem sie ihre Zwischenräume ausfüllt. Wenn daher auch das Salz zuvor gepulvert und erwärmt wurde, um die äusserlich anhängende Luft zu verjagen, so bleibt darum die Entwickelung von Luftbläschen bei seiner Lösung doch nicht aus. Noch bestimmter lässt sich dieses

nachweisen, wenn man die Krystalle, in grössereu Stückchen oder gepulvert, mit einer gesättigten Lösung desselben Salzes übergiesst. Hier lässt sich nämlich zwar die den Krystallen äusserlich anhängende Luft durch Umrühren und Schütteln entfernen; aber die in ihrem Innern enthaltene bleibt zurück und entweicht erst dann, wenn man das Salz durch Erwärmung oder durch zugegossenes Wasser zur Auflösung bringt.

Diese im Innern der Krystalle enthaltene Luft scheint sich aber in einem nach Art des Platinschwammes oder anderer fein poröser Körper verdichteten Zustande zu befinden, da sie nach ihrer Entwickelung durch die Lösung, unter sonst gleichen Verhältnissen, einen grösseren Raum einnimmt, als so lange sie noch in den Krystallen eingeschlossen war.

Diese im Innern der Krystalle befindlichen hohlen Räume machen es erklärlich, warum bei dessen Lösung, gerade wie beim Schmelzen des Eises, eine Verminderung des Volumens stattfinden kann, während doch die Massetheilchen auseinander treten, und darum einen grösseren Raum einnehmen würden, wenn nicht zugleich die freien Zwischenräume des Krystalles verschwänden, deren Raum sie ausfüllen. Man ersieht hieraus also die Möglichkeit, wie trotz dem Auseinandertreten seiner Massetheilchen, der schmelzende Krystall, wie das sich verflüssigende Eis, einen geringeren Raum einnehmen kann, als er im festen Zustande einnahm.

Auf das Thermometer aber übt die Lockerung des Zusammenhanges, oder das Auseinandertreten der Moleculartheile des Krystalles, den überwiegenden Einfluss, wie aus dem mehr oder minder bedeutenden Sinken der Temperatur bei seiner Lösung sich ergiebt, während umgekehrt bei der Krystallisation aus wässeriger Lösung, in Folge der engeren Verbindung der Massetheilchen, Wärme frei wird, wenn auch dabei öfters eine Vermehrung des Gesammtvolumens stattfindet, wovon ich in meinem oben erwähnten Aufsatze verschiedene Beispiele angeführt habe. (Vom Vf. als Separat-Abdruck aus den Würtemberg. naturw. Jahresheften mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bromsubstitutionsproducte des Aethens (C_2H_4), von N. Tawildarow. Bei Einwirkung von Brom auf Bromäthyl bilden sich gleichzeitig gebromtes Bromäthyl (Siedepunkt 114°), Bromäthylen (Siedep. 131°) und zweifach gebromtes Bromäthyl (Siedepunkt 187°) Die ersteren beiden Verbindungen können nur durch eine alkoholische KHS-Lösung von einander völlig getrennt werden, da das gebromte Bromäthyl unverändert bleibt, während das Bromäthylen die Verbindung $C_2H_6S_2$ (das Mercaptan des Glykols) giebt. Behandelt man das so gereinigte Bromobromäthyl ($CH_3 . CHBr_2$) mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak, so bildet sich Collidin, das bei 181° siedet. Diese Thatsache wurde schon von Kraemer (C.-Bl. 1870. 258) hinsichtlich des Chloräthylidens beobachtet. $CH_3 . CHBr_2$ und $C_2H_5KO_2$ in alkoholischer Lösung geben Aldehyd und Acetal; aber Glykoläther, der sich nach Caventou bilden soll, konnte nicht nachgewiesen werden. Mit Wasser und Bleioxyd erhitzt, giebt das gebromte Bromäthyl nur Aldehyd. — Die Fortsetzung dieser Versuche ergab Folgendes. Das zweifach gebromte Bromäthyl $CH_2Br . CHBr_2$ wurde ferner erhalten durch Behandeln des Bromäthylens mit Brom, was zu Gunsten der für dasselbe angenommenen Formel spricht. Wird Natriumäthylat mit demselben in Reaction gesetzt, so bilden sich zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_2H_3Br_2$; die eine derselben siedet bei 91°, die andere bei 161°. Die Structur dieser isomeren Körper lässt sich vor der Hand nicht bestimmen. In den von der Einwirkung von Brom auf Bromäthylen herrührenden höher siedenden Antheilen fand Vf. $C_2H_3Br_3$, das bei 209° unter Zersetzung siedet und bei —20° noch nicht erstarrt. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung wurde schon früher beim Durchleiten von Acetylen durch Brom erhalten; aber dieselbe bildet Krystalle, die bei 185° schmelzen. (Ber. Chem. 6. 1459.)

Einwirkung von Ammoniak auf Valeraldehyd, von N. Ljubavin. Valeral-Ammoniak, $C_5H_{10}O . NH_3$, bildet sich sofort aus reinem Valeraldehyd und Ammoniak in wässriger und alkoholischer Lösung. Aus unreinem Material entsteht diese Verbindung erst nach längerer Zeit. Nach Strecker haben die Krystalle die Zusammensetzung $C_5H_{10}ONH_3 + 7H_2O$ und verlieren das Wasser beim Schmelzen. Zur vollständigen Entwässerung des Valeral-Ammoniaks digerirte Vf. die ge-

schmolzene Verbindung mit Aetzkalistückchen, wodurch die Verbindung nicht zersetzt wird. Dieses Product wurde der Destillation unterworfen. Unter 100° scheidet sich viel Ammoniak ab, und das Thermometer steigt rasch auf 250°. Das Destillationsproduct besteht aus einem Gemische von unverändertem Valeral-Ammoniak und dem Alkaloide ERDMANN's $(C_5H_{10}O)_3 . NH_3$. Bei dem Destilliren des Valeral-Ammoniaks mit Wasserdämpfen bei 100° erhält man ausser den oben genannten Producten noch Valeral. Säuren zersetzen das Valeral-Ammoniak in das entsprechende Ammoniaksalz und Valeral. Beim Erhitzen des Valeral-Ammoniaks mit 30 p. c. Kalilauge geht dieselbe Reaction vor sich, wie beim Destilliren der wasserfreien Verbindung; es bildet sich das Erdmann'sche Alkaloid. 95 p. c. Alkohol zerlegt das $C_5H_{10}O . NH_3$. Trioxamyliden (Alkaloid ERDMANN's), $(C_5H_{10}O)_3$, erhielt Vf., wie schon oben angeführt wurde, beim Destilliren der wasserfreien Verbindung, ferner beim Kochen des Valeral-Ammoniaks mit Aetzkali und beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das salzs. Salz dieses Alkaloides erhält man in Form weisser Flocken und schmilzt dasselbe bei 112—115°. Die Analyse ergab, dass es ein Gemisch der Salze $C_{15}H_{33}NO_3 . HCl$ und $C_{15}H_{31}NO_2 . HCl$ enthält. Dieses Gemisch konnte nicht getrennt werden. (Ber. Chem. Ges. 6. 1460.)

Ueber die Wärmemenge, die frei wird bei der Zersetzung der Chloranhydride einiger fetten Säuren mit Wasser und Kalilösung, von B. LOUGUININE. Vor einigen Jahren hatte Vf. in Gemeinschaft mit BERTHELOT diese Untersuchung begonnen, und wurde besonders das Chloranhydrid der Essigsäure in dieser Richtung dem Versuche unterworfen. Die vorliegende Mittheilung umfasst die Gährungsbuttersäure und die Valeriansäure. Die Chloranhydride dieser Säuren wurden durch Zusammenbringen von 3 Mol. Säure mit 1 PCl_3 dargestellt und die Reinheit der Verbindungen durch Analyse der sorgfältig gereinigten Chloranhydride nachgewiesen. Die Zersetzung des Chlorbutyryls geht sehr langsam vor sich und verlangt etwa 15 Min. Dieser Versuch ergab 21887,25 Cal. Zur Controle der soeben angeführten Zahl wurde dasselbe Chloranhydrid mit 3 p. c. Aetzkalilösung zersetzt und dabei als Mittelzahl 50307,4 Cal. gefunden, was der Reaction

$$C_4H_7OCl + 2\,KHO = C_4H_7KO_2 + KCl + H_2O$$

entspricht. Um aus diesem Falle die bei der Zersetzung des Chloranhydrides mit Wasser gebildete Wärmemenge zu finden, müssen folgende Werthe abgezogen werden. Die Wärmemenge, die bei der Bildung des butters. Kalis entsteht, die früher von dem Vf. und BERTHELOT zu 14950 Cal. gefunden wurde. Da eine dreiprocent. Aetzkalilösung verwandt wurde, welche der spec. Wärme 0,954 entspricht, so muss die Zahl 14950 um 5 p. c. vermindert werden, was also für die Wärmemenge bei der Bildung des butters. Kalis 14200 Cal. giebt. Ferner ist die Wärmemenge in Abzug zu bringen, die sich bei der Bildung von KCl entwickelt. Sie beträgt nach THOMSEN's Bestimmungen 13750 Cal. Man hat also 50367— (14200 + 13750) = 22407 Cal., während bei der directen Zersetzung durch Wasser 21887 Cal. gefunden wurden. Diese Zersetzung entspricht der Gleichung $C_4H_7OCl + xH_2O = C_4H_8O_2 + HCl + xH_2O$. Dabei lösen sich die gebildete Salzsäure und Buttersäure in Wasser. Erstere giebt nach THOMSEN 17314 Cal.; für die Buttersäure fanden Vf. u. BERTHELOT ungefähr 500 Cal. Zieht man diese beiden Zahlen von 22,152 (die Mittelzahl aus beiden Bestimmungen) ab, so erhält man 4338 Cal. für diejenige Wärmemenge, die eigentlich in Folge der Zersetzung des Chlorbutyryls durch Wasser frei wird. Ebenso wurden für die Zersetzung des Chlorvaleryls durch Wasser 2344 Cal. gefunden:

$$C_5H_9OCl + xH_2O = C_5H_{10}O_2 + HCl + xH_2O.$$

Dieses Chloranhydrid wurde aus der gewöhnlichen Valeriansäure (Dimethylessigs.) bereitet. Für das aus der durch Oxydation des Amylalkoholes erhaltenen Valeriansäure dargestellte Chloranhydrid fand Vf. bei der Zersetzung mit Wasser 2773 Cal. Schliesslich werden folgende Resultate zusammengestellt:

$$CH_3—CH.COCl + xH_2O = 5633 \text{ Cal.}$$
$$CH_3—CH_2—CH_2.COCl + xH_2O = 4338 \text{ Cal.}$$
$$(CH_3)_2CH—CH_2.COCl + xH_2O = 2344 \text{ Cal.}$$

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass bei der Zersetzung der Chloranhydride der Essigsäurereihe durch Wasser bei den höheren Gliedern die gebildete Wärmemenge beständig abnimmt. (Ber. Chem. Ges. 6, 1461.)

Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Metallsalzlösungen, von RUSSELL. Der in der Mittheilung von PELLET: Ueber die Einwirkung von reinem Wasserstoff auf salpeters. Silber (C.-Bl. 1874. 338) erwähnte Artikel von RUSSELL lautet nach Chem. News folgendermaassen: Wasserstoff, durch eine conc. Lösung von *Silbernitrat* geleitet, scheint anfänglich nicht einzuwirken, nach etwa ½ Stunde aber wird metallisches Silber niedergeschlagen, welches in dem Maasse, als die Reaction fortschreitet, auf die frei gewordene Salpetersäure einwirkt und damit Silbernitrit erzeugt. Da letztere Verbindung durch den Wasserstoff nicht zersetzt wird, so ist das Endresultat der Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitrat die Umwandlung desselben in Silbernitrit. Aus sehr verdünnten Lösungen dagegen erhält man das Silber in metallischem Zustande, da stark verdünnte Salpetersäure (mit bis zu 7 p. c. freier Säure) auf Silber gar nicht oder fast gar nicht einwirkt. — *Platin*, *Palladium* und *Gold* werden durch Wasserstoff aus ihren Lösungen ebenfalls niedergeschlagen, *Kupfernitrat* wird zu Nitrit reducirt und *Quecksilbernitrat* liefert ein basisches Salz.

Williamson bemerkt hierzu, dass das anfängliche Ausbleiben der Reaction wohl durch den Umstand zu erklären sei, dass sich die Lösung zuerst mit Wasserstoff sättigen müsse. (Chem. N. **28**. 277; ausführl. Mitthlg. Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 3.)

Ueber die chemischen Eigenschaften des mit Ammoniakgas gesättigten Ammoniumnitrates, von Divers. Vf. untersuchte das Verhalten der Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf salpeters. Ammoniak erhält (C.-Bl. 1873. 225) zu verschiedenen Substanzen (Elementen, metallischen Chloriden, Oxyden, Sulphiden, Bromiden, Jodiden, Nitraten, Carbonaten, Chromaten etc., im Ganzen 150) und fand, dass die hierbei auftretenden Erscheinungen in der Regel als die Resultate der vereinigten Einwirkung des Ammoniaks und des Nitrates anzusehen sind. (Chem. N. **28**. 278.)

Ueber die optischen Eigenschaften eines oxalsauren Kalium-Calcium-Chrom-Tripelsalzes, von W. N. Hartley. Ein solches Salz entsteht durch Vermischen verdünnter erwärmter Lösungen von blauem Kalium-Chrom-Oxalate und Chlorcalcium und hat die Zusammensetzung $K\,Ca\,Cr_3\,C_2O_4 . 4\,H_2O$. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen und zeigt Pleochroïsmus, je nach der Axe, nach welcher das Licht durch einen Krystall geht. Die verschieden gefärbten Strahlen gaben, durch ein Mikrospectroskop analysirt, drei verschiedene Spectra. (Ber. Chem. Ges. **6**. 278.)

Ueber das Vorkommen von gediegenem Eisen im Basaltgange bei Ovifak, von E. G. R. Nauckhoff. Die Hauptmasse des Gebirges ist eine lose Basaltwacke. Der Gang, der zu 8—10 Fuss Breite auftritt, besteht aus dichtem Basalt, abgerechnet das Vorkommen von Troilit und einem Hisingerit ähnlichen Minerale, von dem gewöhnlichen Säulenbasalte nicht zu unterscheiden. Neben gediegenem Eisen, in ellipsoïdischen Klumpen bis zu 150 Pfd. Schwere, platt gedrückten Scheiben oder feinen Flittern, finden sich darin scharf abgesonderte Einschlüsse, gewöhnlich in abgerundeten Massen, einer mit zahlreichen Eisenflittern durchsetzten grünlichen Gebirgsart, von einer deutlichen krystallinischen, ebenfalls grünlichen Kruste umhüllt, ferner, obgleich viel seltener, ähnliche Einschlüsse grauer u. lichtgrauer Farbe, endlich als Spaltenausfüllungen dunkelfarbige Breccien mit Grundmasse aus verwittertem Eisen, kleine Basaltstücke einschliessend. Die fremdartigen Gebirgsarten gehören der Zusammensetzung nach zur Gruppe des Eukrits, der sich durch geringeren Kieselsäuregehalt vom Basalt unterscheidet. In allen findet sich Kohlenstoff, in einer grauen Artveränderung bis zu 6,90 p. c. Wie beim Eisen selbst, fehlt es also nicht an Uebereinstimmung mit den Vorkommnissen entschieden meteorischen Ursprunges. In Bezug auf die interessante Frage über das Entstehen dieser merkwürdigen Gebilde möchten doch, bemerkt Vf., bevor Sprengarbeiten im Gange sind, die endgültigen Beweise kaum zu finden sein. Von sämmtlichen Gemengtheilen sind genaue Analysen ausgeführt (Ber. Chem. Ges. **6**. 1463.)

Einwirkung von Trichlorjod auf Schwefelkohlenstoff, von J. B. Hannay. Beide Körper wirken nach der Gleichung

$$4\,CS_2 + 6\,JCl_3 = 2\,CCl_4 + 2\,CSCl_2 + 3\,S_2Cl_2 + 3\,J$$

auf einander ein. Die abweichenden Resultate, welche Weber (C.-Bl. 1866. 981) erhalten hat, sollen nach dem Vf. daher rühren, dass das Trichlorid wahrscheinlich Monochlorid enthielt. Er stellte sich reines Trichlorid dar, indem er Jod mit Chlor bis zur Bildung eines röthlichgelben festen Körpers behandelte, denselben erhitzte, um das Trichlorid durch Sublimation zu gewinnen, den Rückstand abermals mit Chlor behandelte u. s. f. (Chem. N. **28**. 254.)

Ausdehnungscoëfficienten des Schwefelkohlenstoffes, von J. B. Hannay. Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass das spec. Gew des Schwefelkohlenstoffes für je 1° Temperaturzunahme um 0,001461 abnähme, und dass der Ausdehnungscoëfficient ein gleichmässiger ist, nämlich 0,001129. — Diesen Resultaten, welche den Untersuchungen von Biot entgegenstehen, widersprechen Mills und Foster. (Chem. N. **28** 277.)

Ueber Schwefeloxytetrachlorid, von A. Michaelis u. C. Mathias. In einer früheren Mittheilung haben Michaelis u. Schifferdecker (C.-Bl. 1873. 641) angegeben, dass das Schwefeloxytetrachlorid sich bei längerem Aufbewahren, auch in zugeschmolzenen Glasröhren, in eine Flüssigkeit verwandele. Neuere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass diese Flüssigkeit ebenso zusammengesetzt ist, wie die feste Verbindung, nämlich $S_2O_3Cl_4$. Doch geht zugleich daraus hervor, dass dieselbe wohl nur ein Gemenge von gleichen Mol. Thionylchorür und Sulphurylchlorid ist, also $S_2O_2Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2$. (Ber. Chem. Ges. **6**. 1452.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 29. **Chemisches** 22. Juli 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Wärmetönung durch chemische Reactionen unter verschiedenen Aggregatzuständen, von BERTHELOT. — Untersuchungen über die Lösungen, von BERTHELOT. (Schluss in nächster Nr.). — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. M. Gaugain, Ueber den *Magnetismus.* (C. r. **78.** 1689.)

P. A. Favre und **F. Roche,** Thermische Untersuchungen über die *Elektrolyse der Carbonate und Dicarbonate.* (C. r. **78.** 1678.)

E. Bichat, Ueber die Erscheinungen *elektrostatischer Induction*, hervorgerufen durch eine Ruhmkorff'sche Inductionsspirale. (C. r. **78.** 1686.)

Marignac, Untersuchungen über die *gleichzeitige Diffusion mehrerer Salze*, die nicht chemisch aufeinander einwirken. Aus den Versuchen geht im Allgemeinen hervor, dass bei Gemengen von Salzen das Diffusionsvermögen des am wenigsten diffundirbaren Salzes vermindert ist. Vf. bezeichnet als *relativen Diffusionscoëfficienten* den Bruch aus dem Gewichtsverhältnisse der gleichzeitig diffundirten Salze. Die Proportion, nach welcher die Salze sich in der Lösung vorfinden, hat nur wenig Einfluss auf den relativen Diffusionscoëfficienten; die Verdünnung dagegen beeinflusst sehr das Phänomen; drei Fälle können eintreten. 1. der Coëfficient nähert sich der Einheit, d. h. die Differenz der diffundirenden Salze vermindert sich; dieser Fall tritt häufig bei Salzen derselben Basis ein; 2. der relative Diffusionscoëfficient bleibt ziemlich constant; dies tritt häufig bei Salzen derselben Säure ein, kann jedoch auch bei derselben Basis statthaben, wie z. B. bei salpetersaurem u. chroms. oder kohlens. Kalium; 3. der Coëfficient wird kleiner; dieser Fall scheint sehr selten zu sein; er wurde beobachtet bei Mischungen von salpeters. Silber und Natrium, schwefels. und kohlens. Kalium, chroms. und kohlens. Kalium, endlich bei Chlorkalium und Chlorammonium. Vf. stellt die sauren und basischen Elemente der Salze in zwei Reihen, indem er die Körper mit grösstem Diffusionsvermögen obenan setzt u. die weniger diffundirbaren im Verhältnisse ihres Vermögens folgen lässt.

I. Cl, Br, J, NO_3H, ClO_3H, ClO_4H, MnO_4H, Fl, CrO_3. SO_4H_2, CO_2
II. H, K, (NH_4), Ag, Na, Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Mn, Mg, Zn, Cu, Al.

(C. r. **78.** 1523; Ber. Chem. Ges. **7.** 812.)

4. Organische Chemie.

V. Meyer und **J. Locher,** Ueber die *Nitrolsäuren und ihre Isomeren.* Die Vff. theilen neue Thatsachen mit, welche die Analogie der *Propylnitrolsäure* mit der *Aethylnitrolsäure* bestätigen. — Ebenso hat sich herausgestellt, dass der aus Pseudonitropropan erhaltene Körper, wie die Vff. vermutheten, mit der Propylnitrols. isomer ist. Ueber die Constitution desselben hat noch nichts festgestellt werden können; seine Entstehung erfolgt nach der empirischen Gleichung $C_3H_7NO_2 + HNO_2 = H_2O + C_3H_6N_2O_3$. Die Vff. nennen ihn *Propylpseudonitrol.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 786.)

F. Salomon, Einige Bemerkungen über den Zusammenhang der *Allophansäure, Oxalursäure und Alloxansäure.* In einer kleinen Abhandlung über den geschwefelten Allophan-

säureäther (C.-Bl. 1873. 773), welche der Vf. gemeinschaftlich mit Peitzsch ausgeführt hat, ist gezeigt worden, dass die Formel $NH\overset{CONH_2}{CO\,OC_2H_5}$ als der beste Ausdruck für die Constitution dieses Körpers zu betrachten sei. Es war namentlich die Bildung des Diphenylbiurets durch Einwirkung von Anilin sowohl auf den genannten Körper als auch auf den gewöhnlichen Allophansäureäther, welche die Vff. damals bestimmte, diese Formel anzunehmen, und geht aus derselben hervor, dass man den Allophansäureäther als Amidoäther einer zweibasischen Säure betrachten kann, welche die Formel $NH\overset{COOH}{COOH}$ erhalten würde und welche als carboxylirte Carbaminsäure anzusehen wäre.

Die Beziehungen zwischen dem Biuret und dem Allophansäureäther, welche von Hofmann (C.-Bl. 1871. 358) in so ausgezeichneter Weise klar gelegt sind, zeigen deutlich, dass diese beiden Körper in ähnlichem Zusammenhange stehen, als z. B. das Oxamid und das Oxamäthan; so dass man sie als Abkömmlinge der oben genannten zweibasischen Säure betrachten kann, und die Formeln

$NH\overset{CONH_2}{CONH_2}$	$NH\overset{CONH_2}{COOC_2H_5}$
Biuret	Allophansäureäther

den besten Ausdruck für ihre Constitution geben.

Ein Aether der carboxylirten Carbaminsäure von der Formel $NH\overset{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$ entsteht wahrscheinlich durch Behandlung von Uräthan mit Chlorkohlensäureäther. Vf. hat diesen Versuch wegen Mangel an Material noch nicht zur Ausführung bringen können, jedoch ist es ihm gelungen, einen ganz analogen Aether in der Oxalursäurereihe zu erhalten und wird er weiter unten darauf zurückkommen.

Uebrigens scheint dieser Körper auch beim einfachen Erhitzen des Allophansäureäthers mit Alkohol zu resultiren, beim Oeffnen einer Versuchsröhre zeigte sich ziemlicher Druck und starker Ammoniakgeruch.

Ob ein Anhydrid der Carboxylcarbamins. von der Formel $NH\overset{CO}{CO}>O$ existenzfähig sein wird, ist noch nicht entschieden, jedenfalls aber kann man die Cyanursäure als eine Art Anhydrid der Allophansäure ansehen, indem dieselbe wahrscheinlich aus der Dicyansäure durch Umlagerung entsteht. Vielleicht gelingt es durch vorsichtiges Behandeln des Allophansäureäthers mit $POCl_3$ (die neulich von Grimeaux auf die Oxalursäure angewandte Methode), die Dicyansäure zu erhalten, wenn nicht der Process in anderer Weise unter Bildung eines dem Cyankohlensäureäther ähnlichen Productes verläuft.

1. $NH\overset{CONH_2}{COOC_2H_5} - C_2H_5OH = NH\overset{CO}{CO}NH$

Allophansäureäther. Dicyansäure.

2. $NH\overset{CONH_2}{COOC_2H_5} - H_2O = NH\overset{CN}{COOC_2H_5}$

Ganz ähnliche Beziehungen wie die eben besprochenen finden sich nun auch in der Oxalursäurereihe. Schon Henry macht in seiner Abhandlung über die Darstellung des Aethoxalsäurechlorides (C.-Bl. 1871. 482) auf den Zusammenhang zwischen der Allophans. und der Oxalursäure aufmerksam, und hat die später von ihm ausgeführte Synthese des Oxalursäureäthers (C.-Bl. 1871. 483) diese Ansicht auf das Schlagendste bestätigt.

Geht man nun bei der Oxalursäure in derselben Weise wie bei der Allophansäure von einer wirklich zweibasischen Säure der Formel $NH\overset{COOH}{COOCOOH}$ oder $NH\overset{COOH}{C_2O_2OH}$ aus, so fallen die Beziehungen der einzelnen Oxalursäureabkömmlinge zu einander sofort klar in die Augen. Zunächst ersieht man, dass ein Aether dieser Oxalcarbaminsäure von der Formel $NH\overset{COOC_2H_5}{COOCOOC_2H_5}$ existiren könne, und in der That ist es dem Vf. gelungen, durch einfaches Erhitzen von Oxalsäureäthylchlorid mit Urethan diesen Körper zu erhalten.

Urethan wurde mit einem kleinen Ueberschusse von Oxalsäureäthylchlorid in ein Kölbchen gebracht und mit aufrecht stehendem Kühler etwa eine halbe Stunde im Oelbade erwärmt. Schon bei etwa 100° beginnt die Einwirkung unter Entwickelung von Salzsäure, man entfernt das Oelbad nach Beendigung der Reaction und reinigt die zu einem Krystallbreie erstarrte Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether. Der so erhaltene Körper besteht aus büschelförmig gruppirten, glasglänzenden spröden Nadeln; in Wasser, Alkohol u. Aether ist er löslich, doch nur aus letzterem gut krystallisirbar. Der Schmelzpunkt liegt bei 45°. Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers ist Vf. noch beschäftigt und hofft seine Beziehungen zum Oxalursäureäther genau festzustellen. Namentlich wird

er versuchen, ein Anilid von der Formel $NH\begin{matrix}\text{ЄΘN}\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\\ \text{ЄΘЄΘN}\begin{matrix}\text{Є}_6\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\end{matrix}$ daraus zu erhalten, um so mehr, da es ihm gelungen ist, durch Einwirkung von Anilin auf den Oxalursäureäther einen solchen dem Diphenylbiuret genau analogen Körper darzustellen. Vielleicht erhält man auch durch Behandlung des oben beschriebenen Oxalcarbaminsäureäthers mit Ammoniak das Oxalan, und ist ja auch von Henry durch die Synthese desselben aus Oxalursäureäther (a. a. O.) dieser Zusammenhang festgestellt. Das Oxalan entspricht einfach dem Biuret und erhält daher die Formel $NH\begin{matrix}\text{ЄΘNH}_2\\ \text{ЄΘЄΘNH}_2\end{matrix}$.

Ein Anhydrid der Oxalcarbaminsäure von der Formel $NH\begin{matrix}\text{ЄΘ}\\ \text{ЄΘЄΘ}\end{matrix}>\text{Θ}$ ist nicht bekannt, jedoch ist als das Anhydrid der Oxalursäure ohne Zweifel die Parabansäure anzusehen und sind ja auch diese beiden Verbindungen schon längst von den Chemikern in diesem Zusammenhange aufgefasst.

Dennoch sind die Meinungen in Betreff der Formel der Parabansäure sehr getheilt. Kolbe sieht dieselbe an als Oxalcyaminsäure und giebt ihr die Formel $\left\{\begin{matrix}\text{ЄΘ}\begin{matrix}\text{ЄN}\\ \text{H}\end{matrix}\\ \text{ЄΘΘH}\end{matrix}\right\}\text{N}$, während viele Chemiker die Formel $NH\begin{matrix}\text{ЄΘ}\\ \text{ЄΘЄΘ}\end{matrix}>\text{NH}$ adoptirt haben.

Vf. denkt, diese Frage durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf den Oxalursäureäther zu entscheiden. Zersetzt sich derselbe, unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Parabansäure, so ist nur die letzte Formel denkbar, entsteht jedoch unter Wasserabspaltung ein Aether, so würde dies mehr für die Richtigkeit der Kolbe'schen Ansicht sprechen.

Folgende Gleichungen mögen dies verdeutlichen:

$$\underset{\text{Oxalursäureäther.}}{NH\begin{matrix}\text{ЄΘNH}_2\\ \text{ЄΘЄΘΘЄ}_2\text{H}_5\end{matrix}} - \text{Є}_2\text{H}_5\text{ΘH} = \underset{\text{Parabansäure.}}{NH\begin{matrix}\text{ЄΘ}\\ \text{ЄΘЄΘ}\end{matrix}>\text{NH}}$$

$$\underset{\text{Oxalursäureäther.}}{NH\begin{matrix}\text{ЄΘNH}_2\\ \text{ЄΘЄΘΘЄ}_2\text{H}_5\end{matrix}} - \text{H}_2\text{Θ} = \underset{\text{Aether der Parabansäure nach Kolbe.}}{NH\begin{matrix}\text{ЄN}\\ \text{ЄΘЄΘΘЄ}_2\text{H}_5\end{matrix}}$$

Vf. bemerkt noch, dass er sich bisher vergeblich bemüht hat, durch Erhitzen von Oxamid mit Chlorkohlensäureäther einen dem Oxalursäureäther isomeren Körper, $NH\begin{matrix}\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5\\ \text{ЄΘЄΘNH}_2\end{matrix}$ darzustellen, wahrscheinlich beruht das Misslingen dieses Versuches auf einem Zerfallen des Oxamides in Harnstoff und Kohlenoxyd, welches auch E. Schmidt (C.-Bl. 1872. 197) bei Einwirkung von Phosgen auf Oxamid gefunden hat, jedenfalls wird Vf. Versuche über diesen Gegenstand fortsetzen.

Nachdem die Beziehungen, welche zwischen der Allophansäure und der Oxalursäure bestehen, hinreichend beleuchtet sind, fügt Vf. einige Worte über die Alloxansäurederivate bei.

Der Gedanke, dass das Alloxan von einer wirklich zweibasischen Säure abstammt, ist schon sehr oft ausgesprochen; ebenso wird die Alloxansäure wohl von den meisten Chemikern als ein Abkömmling der Mesoxalsäure angesehen. Die Beziehungen, welche zwischen den beiden angeführten Körpern bestehen, treten aber sehr klar hervor, wenn man in ähnlicher Weise, wie es eben bei der Allophansäure und der Oxalursäure geschehen ist, die einzelnen Glieder dieser Reihe vergleicht.

Geht man also von einer Säure der Formel $NH\begin{matrix}\text{ЄΘΘH}\\ \text{Є}_3\text{Θ}_3\text{ΘH}\end{matrix}$ aus, so würde der dieser Säure entsprechende Aether, $NH\begin{matrix}\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5\\ \text{Є}_3\text{Θ}_3\text{ΘЄ}_2\text{H}_5\end{matrix}$, sich in gleicher Weise von der Mesoxalsäure herleiten, wie der Oxalcarbaminsäureäther von der Oxalsäure. Man müsste denselben also erhalten durch Einwirkung des allerdings noch unbekannten, aber ohne Zweifel existenzfähigen Mesoxalsäureäthylchlorids auf Urethan. Möglicher Weise erhält man diese Verbindung durch Erhitzen von Alloxanäther mit Alkohol, welche Reaction schneller zum Ziele führen würde.

Ein diesem Mesoxalcarbaminsäureäther isomerer Körper von der Formel

$NH<\begin{matrix}\text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5\\ \text{ЄΘ}\\ \text{ЄΘ}\\ \text{ЄΘΘЄ}_2\text{H}_5\end{matrix}$ oder $NH<\begin{matrix}\text{Є}_2\text{Θ}_2\text{ΘЄ}_2\text{H}_5\\ \text{Є}_2\text{Θ}_2\text{ΘЄ}_2\text{H}_5\end{matrix}$ entsteht, wenn man Oxamäthan und Aethoxalsäure-

chlorid in zugeschmolzenen Röhren bis 130° erhitzt. **Peitzsch** hat diesen Versuch auf des Vf's. Veranlassung ausgeführt und folgende Resultate erhalten. Der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Röhreninhalt wurde durch Lösung in Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether vollständig rein erhalten. Die neue Verbindung krystallisirt in strahlenförmig büschelig gruppirten feinen Nadeln, deren Schmelzp. bei 67° liegt.

Leider ist der beschriebene Körper sehr leicht zersetzlich. Mit Ammoniak in weingeistiger Lösung behandelt, fällt sofort ein weisses Pulver zu Boden, welches sich sowohl durch seine physikalischen Eigenschaften als auch durch die Analyse als Oxamid erwies. Die alkoholische Lösung, mit Kaliumalkoholat versetzt, gab sofort äthoxalsaures Kali. Silberoxyd löste sich in einer wässerigen Lösung des Körpers auf, das nach vorsichtigem Verdunsten über Schwefelsäure erhaltene Salz war äthoxalsaures Silber. Man ersieht aus diesen Daten, dass der Körper $NH<^{COCOOC_2H_5}_{COCOOC_2H_5}$ sehr leicht zersetzbar ist.

Kehren wir nun zu der Alloxansäure zurück, so findet man, wenn man die näheren Zersetzungsproducte derselben, also Mesoxalsäure und Harnstoff, in Rücksicht zieht, dass der Zusammenhang zwischen Mesoxalsäure und Alloxansäure ein ähnlicher ist, wie der zwischen Oxalursäure und Oxalsäure, und hat ja auch schon **Kolbe** in seiner Abhandlung über die Harnsäurederivate diese Verhältnisse näher beleuchtet. Die Alloxansäure würde die Formel $NH^{CONH_2}_{COCOCOOH}$ erhalten, und ihr Aether müsste aus dem unbekannten Mesoxalsäureäthylchlorid und Harnstoff synthetisch darstellbar sein.

Ein dem Oxalan und Biuret entsprechendes Amid der Mesoxalcarbaminsäure ist bis jetzt nicht bekannt, es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass man dasselbe durch Behandlung des Alloxanäthers mit Ammoniak oder auch durch Behandlung des Alloxans mit Ammoniak erhält, und wenn es gelingt, das Mesoxamethan $CO<^{CONH_2}_{COOC_2H_5}$ darzustellen, so liesse sich vielleicht auch die neulich von **Carstanjen** aufgefundene Methode, das Schmelzen mit Harnstoff, analog der Darstellung des Oxalans mit Vortheil verwenden. Das Alloxan wäre nun wieder als Anhydrid der Alloxansäure anzusehen. Es würde also entweder die Formel

$$NH^{CO}_{COCOCO}>NH \text{ oder } NH^{CN}_{COCOCOOH}$$

erhalten. Die Frage, welche von beiden die richtige ist, lässt sich ohne Zweifel in derselben Weise entscheiden, wie Vf. es bei der Parabansäure schon ausführlich entwickelt hat. Vf. hofft, dass es ihm gelungen ist, durch diese Zusammenstellung den Zusammenhang zwischen den besprochenen drei Säuren vollständig klar gelegt zu haben, und wird sich bemühen, die hier ausgesprochenen Vermuthungen in nächster Zeit durch mehr Thatsachen zu unterstützen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 290.)

E. Schmidt, Beiträge zur Kenntniss des *Anthracens und Chrysens*. Nachdem es weder **Laurent** noch **Anderson** und **Fritzsche** gelungen war, Nitroderivate des Anthracens durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff darzustellen, versuchten es **Bolley** und **Tuchschmid** (C.-Bl. 1870. 657), indem sie Anthracen in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure in Berührung brachten und dadurch einen Körper erhielten, welchen sie als Mononitroanthracen bezeichneten. Später (C.-Bl. 1873. 310) machte **Phipson** Mittheilungen, nach welchen es gelingen soll, durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen ein Mononitroanthracen zu erhalten. Vf. hat letztere Versuche wiederholt und ungefähr die Producte erhalten, welche **Phipson** beschreibt, doch hat sich darunter weder ein Mononitroanthracen, noch ein daraus durch Amidiren darzustellendes Amidoanthracen gefunden. Da nun Vf. auch unter Anwendung von Paraanthracen keine einfachen Nitroderivate erhielt, so kommt er zu dem Schluss, dass das Nitroanthracen aus den Lehrbüchern, in welchen es in neuerer Zeit namentlich in Gestalt des Bolley-Tuchschmid'schen Körpers Eingang gefunden hat, vorläufig zu streichen ist.

Vf. beschreibt nun ausführlich ein Product, welches er durch Nitriren eines in grüngelben, compacten, festgepressten Stücken im Handel vorkommenden Anthracens in alkoholischer Lösung gewonnen hat: *Dinitroanthrachinon-Chrysen*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2C_{18}H_{12}$. Dasselbe krystallisirt in feinen rothen Nadeln und ist in allen Lösungsmitteln, selbst beim Kochen, nur ausserordentlich wenig löslich; so nehmen Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform kaum Spuren davon auf; in etwas beträchtlicherer Menge wird es von siedendem Eisessig gelöst, welcher daher zur Umkrystallisation sich als geeignetstes Lösungsmittel empfiehlt. Der Schmelzpunkt wurde bei 294° gefunden, bei welcher Temperatur eine theilweise Spaltung eintritt. Auch durch reducirende, sowie oxydirende Agentien wird das Dinitroanthrachinon-Chrysen in seine Componenten zerlegt, ebenso durch Behandlung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure. Je nachdem das eine oder andere dieser Agentien zur Anwendung gebracht ist, wird eine Spaltung jener Doppelverbindung dadurch bewirkt, dass bald das Dinitroanthrachinon, bald das Chrysen in Derivate verwandelt wird. — Ausser

dieser Verbindung entstehen bei der Nitrirung des Anthracens in alkoholischer Lösung noch eine Anzahl von Nebenproducten, welche identisch zu sein scheinen mit denen, die durch directe Einwirkung der Salpetersäure entstehen: Anthrachinon und Dinitroanthrachinon; ferner fand sich in der Mutterlauge ein durch Salpetersäure nicht angegriffener Kohlenwasserstoff, welcher sich als identisch mit Phenanthren erwies.

Vf. beschreibt hiernach das Verhalten des Dinitroanthrachinon-Chrysens gegen Salpetersäure, Schwefelsäure, gegen Oxydations- und Reductionsmittel, sowie das Dinitroanthrachinon und das daraus dargestellte Diamidoanthrachinon. Schliesslich macht er Mittheilungen über das Chrysen und dessen Verhalten gegen Brom, Chlor, gegen Reductionsmittel, gegen Salpetersäure (Nitrochrysen, Dinitrochrysen, Tetranitrochrysen), sowie das durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene Chrysochinon. (J. prakt. Chem. [N. F.] **9**. 241.)

C. Graebe, Ueber *Chrysochinon*. Vf. hat die Untersuchungen über den Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, welchen er durch Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk erhielt (C.-Bl. 1873. 215), fortgesetzt, ohne dieselben jedoch bis jetzt zu Ende geführt zu haben. Er theilt seine Resultate mit, da es sonst in Folge der (vorstehenden) Abhandlung von E. Schmidt über Anthracen und Chrysen leicht den Anschein haben konnte, dass er auf die weitere Untersuchung des Kohlenwasserstoffes verzichte. Neben dem Hauptproducte $C_{16}H_{12}$ tritt immer noch ein höher (ungefähr bei 200—204°) schmelzender Kohlenwasserstoff auf, über dessen Natur noch nichts Näheres festgestellt werden konnte. Das Hauptproduct, $C_{16}H_{12}$, schmilzt bei 104—105°, löst sich leicht in siedendem, etwas weniger, doch ziemlich reichlich in kaltem Alkohol und sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Dampfdichte 7,26 und 7,35 (ber. nach obiger Formel 7,07). Die Reaction beim Erhitzen des Chrysochinons mit Natronkalk verläuft also wie beim Phenanthrenchinon:

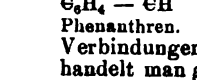
$$C_{14}H_8O_2 + 4NaOH = C_{12}H_{10} + 2CO_3Na_2 + 2H$$

Phenanthrenchinon. Diphenyl.

$$C_{16}H_{10}O_2 + 4NaOH = C_{16}H_{12} + 2CO_3Na_2 + 2H$$

Chrysochinon.

Versuche, die Constitution des Kohlenwasserstoffes, $C_{16}H_{12}$, zu ermitteln, haben bisher noch nicht das gewünschte Resultat erreicht; Vf. verzichtet deshalb vorläufig darauf, dem Körper einen Namen zu geben. Vielleicht bestätigt sich die Vermuthung, dass er als *Phenylnaphtalin* zu betrachten ist. In diesem Falle würde dem Chrysen wohl eine dem Phenanthren analoge Constitution zukommen, indem es sich von dem Phenylnaphtalin so herleitet wie dieses vom Diphenyl.



Phenanthren. Chrysen

Die Vermuthung findet eine Stütze in dem Verhalten der Chinone. Das *Chrysochinon* entspricht vollständig dem Phenanthrenchinon und nicht dem Anthrachinon. Mit sauren schwefligs. Alkalien bildet es farblose in Wasser lösliche Verbindungen. Die Bildung erfolgt nicht ganz so leicht wie beim Phenanthrenchinon. Behandelt man getrocknetes Chrysochinon mit einer Lösung von saurem schwefligs. Natron, so löst es sich nur äusserst schwierig, übergiesst man es aber vorher mit Alkohol, so geht es vollständig bei gelindem Erwärmen in Lösung. Die aus der conc. Lösung sich ausscheidenden Krystalle werden beim Auswaschen mit Wasser in der Art zersetzt, dass wieder Chrysochinon frei wird. In einer Lösung, die saures schwefligs. Salz im Ueberschusse enthält, ist sie beständig. Vermuthlich hat sie, analog der Phenanthrenchinonverbindung sowie der Thiochronsäure, die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}\begin{cases}OH\\O.SO_2Na\end{cases}$. Stärkere Säuren fällen das Chrysochinon in Form mikroskopischer gelbrother Nadeln. Wie beim Phenanthrenchinon eignet sich diese Verbindung sehr gut zum Trennen des Chrysochinons von unverändertem Chrysen. Das Anthrachinon wird auch bei Gegenwart von Alkohol nicht durch saure schwefligs. Salze gelöst. — Die Analogie mit Phenanthrenchinon zeigt sich ferner in Bezug auf das Verhalten gegen schweflige Säure. Das Chrysochinon wird durch dieselbe zu farblosen Nadeln von Chrysohydrochinon reducirt, wenn man es mit wässriger schwefliger Säure auf 100° erhitzt. Alkoholische schweflige Säure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte, aber dann weniger leicht. Anthrachinon wird selbst beim Erhitzen über 200° durch dieses Reagens nicht verändert. — Von wässrigem Ammoniak wird Chrysochinon beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre auf 180° angegriffen und in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Es verhält sich auch in dieser Beziehung wie Phenanthrenchinon, welches, wie Vf. aus einer angefangenen Untersuchung mittheilt, durch wässriges und alkoholisches Ammoniak in stickstoffhaltige Derivate übergeführt wird. Bisher hat er zwei derselben rein isolirt, die Analysen führen zu den Formeln

$$C_{14}H_{11}O_2N_2\left(C_{14}H_7\begin{cases}(OH)_2\,?\\NH_2\end{cases}\right) \text{ und } C_{28}H_{16}N_2.$$

Anthrachinon zeigt auch in dieser Beziehung seine grosse Beständigkeit.

Nach diesen Beobachtungen ist es wohl zweifellos, dass Chrysochinon mit dem Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon* in eine Klasse von Verbindungen gehört. Vom Anthrachinon dagegen wird es in Folge des Studiums obiger Chinone immer wahrscheinlicher, dass es nicht in so naher Beziehung zu denselben steht, und dass dasselbe, entsprechend der von Zincke ausgesprochenen und später von Fittig vertretenen Ansicht, als Doppelketon zu betrachten sei. In Betreff der übrigen Chinone scheint dagegen die Formel, welcher Vf. in seiner Arbeit über die Chinongruppe den Vorzug gab, immer noch diejenige zu sein, welche dem Verhalten am besten Rechnung trägt. (Ber. Chem. Ges. 7. 782.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Jul. Wiesner, Bemerkungen über die *angeblichen Bestandtheile des Chlorophylls.* Es ist bekanntlich oftmals der Versuch gemacht worden, das Chlorophyll in mehrere Bestandtheile zu zerlegen. Man erhielt hierbei Körper, von welchen man annahm, dass sie schon in der lebenden Pflanze vorhanden seien. Die Literatur dieses Gegenstandes hat Kraus in seiner bekannten, werthvollen Abhandlung (Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe. Stuttg. 1872) über die Chlorophyllbestandtheile ausführlich mitgetheilt, weswegen es wohl überflüssig wäre, hierüber in diesen Zeilen zu berichten. Vf. knüpft gleich an die Resultate an, welche in dieser Frage von Kraus gefunden wurden, und bemerkt nur noch, dass die vor des genannten Autors Arbeit versuchten Chlorophyllzerlegungen entweder zu Producten führten, die in der Pflanze als solche nicht vorkommen, oder mit den von Kraus als Entmischungsproducte des Chlorophylls angesehenen, gleich näher zu bezeichnenden Körpern zusammenfallen (a. a. O. 78—87). Kraus fand, dass, wenn man ein alkoholisches Chlorophyllextract mit Benzol schüttelt, das Gemenge sich in eine grüne Benzol- und eine gelbe Weingeistschicht sondert. Letztere wird von ersterer bedeckt. Der gelbe, in Weingeist lösliche Bestandtheil ist nach den von Kraus vorgenommenen spectralanalytischen Untersuchungen mit dem gelben, durch Weingeist ausziehbaren Farbstoffe etiolirter Pflanzen und mit dem gelben Farbstoffe vieler Blüthen, Früchte und Samen identisch. Kraus schlägt für diesen gelben Farbstoff den Namen Xanthophyll vor. Der vom Benzol aufgenommene Farbstoff giebt nach Kraus mit diesem Lösungsmittel eine blaugrüne Flüssigkeit. Für diese stark roth fluorescirende Substanz wurde von dem genannten Autor der Name Kyanophyll in Vorschlag gebracht. Nach Kraus ist das Chlorophyll ein vermuthlich wechselndes (a. a. O. 104 und 105; s. auch Wiesner in: Flora, 1874. Nr. 5) Gemenge von *Xanthophyll* und *Kyanophyll.*

Namen thun wohl nichts zur Sache. Indess glaubt der Vf. doch, dass der Ausdruck „Kyanophyll" nicht passend gewählt ist, da er unrichtige Vorstellungen veranlassen könnte. Es wird nämlich das Auge eines Unbefangenen zweifellos die durch Schütteln eines weingeistigen Chlorophyllextractes mit Benzol erhaltene Auflösung des Farbstoffes im letzteren als tiefgrün od. sattgrün bezeichnen, wenn auch nach Vergleich des ursprünglichen Alkoholextractes mit der Benzollösung nicht zu leugnen ist, dass ersteres etwas gelblich, letztere hingegen mit einem Stiche ins Bläuliche behaftet erscheint.

Mit dieser Bemerkung will Vf. die Ausführung seiner Anschauung einleiten, derzufolge das sogenannte Kyanophyll von Kraus nichts Anderes als Chlorophyll in reinerer Form ist, als solches in alkoholischen Chlorophyllextracten enthalten ist. Es ist möglich, aber doch im hohen Grade unwahrscheinlich, dass in der grünen Benzollösung, selbst wenn sie mehrfach mit Alkohol ausgeschüttelt wurde, chemisch reines Chlorophyll, und nur dieses, aufgelöst vorhanden ist, und zwar wegen der Löslichkeitsverhältnisse der fetten und harzigen Körper, welche den Chlorophyllextracten wohl stets beigemengt sind. In diesen Zeilen nennt Vf., der Einfachheit der Darstellung halber, das Chlorophyll der Autoren (nämlich sämmtliche ein alkoholisches Chlorophyllextract färbende Substanzen) „Rohchlorophyll" und setzt statt Kyanophyll (Kraus), wie es seine Anschauung erheischt, den Ausdruck „Chlorophyll", das Wort „Chlorophyllextract" gebraucht er im gewöhnlichen Sinne. Er hat gefunden, dass sich aus weingeistigen Chlorophyllextracten nicht nur durch Benzol, sondern durch zahlreiche andere flüssige Körper das Chlorophyll ausschütteln lässt, während das Xanthophyll im Weingeiste gelöst bleibt. So z. B. durch trocknende und nicht trocknende fette Oele, wie Leinöl, Nussöl, Mohnöl, Olivenöl etc., ferner durch ätherische Oele aus der Gruppe der Terpene, wie Terpentinöl, Rosmarinöl, ferner auch durch andere ätherische Oele, welche in der Zusammensetzung von den Terpenen abweichen, z. B. durch Wintergreen-oil (ätherisches Oel der Gaultheria procumbens; bekanntlich ein Gemenge von $^9/_{10}$ salicylsaurem Methyl und $^1/_{10}$ Gaultherilen), endlich durch Schwefelkohlenstoff.

---

*Auch Pyrenchinon verbindet sich mit sauren schwefligsauren Salzen. Vf. hat dieses Chinon wegen Mangel an Material noch nicht genauer in obiger Richtung untersuchen können.

Es ist dem Vf. nicht bekannt geworden, dass eine der hier genannten Substanzen für den angestrebten Zweck, aus weingeistigen Chlorophyllextracten den grünen Farbstoff auszuschütteln, schon früher in Anwendung gebracht worden wäre. Wohl aber findet er (Flora 1873. 53)* einen kurzen Bericht von DE VRIES über eine Arbeit von CAMPERT, der zu Folge durch Behandlung eines alkoholischen Chlorophyllextractes mit Ricinusöl in dieses ein grüner Farbstoff übergeht, welcher die Absorptionsstreifen I—IV des Chlorophyllspectrums zeigt. Vf. findet nun, dass bei Berücksichtigung des eigenthümlichen Verhaltens von Ricinusöl gegen Alkohol, mit welchem letzteren dieses in so vielen Beziehungen merkwürdige fette Oel sich in allen Verhältnissen mischt, allerdings auch durch dieses Oel das Chlorophyll von Xanthophyll geschieden werden kann; allein sicherer und rascher kommt man durch die oben genannten Oele zum Ziele.

Wird ein frisches Chlorophyllextract, in welchem 85 Volumprocente Alkohol enthalten sind**, mit reinem Olivenöle (bei 15° von der Dichte 0,915) geschüttelt, so sondert sich die lauchgrüne Emulsion in eine specifisch schwere grüne Oel- und in eine gelbe Weingeistschicht. Dasselbe Chlorophyllextract giebt nach dem Schütteln mit Schwefelkohlenstoff eine tiefgrüne Chlorophylllösung, über welcher sich eine goldgelbe Xanthophylllösung in Weingeist (der etwas Schwefelkohlenstoff aufgenommen hat) absondert. Auch durch Schütteln des Chlorophyllextractes mit Terpentinöl und den übrigen oben genannten Körpern lässt sich eine Scheidung in Xanthophyll und Chlorophyll bewerkstelligen. Es ist nun wohl bei den sehr verschiedenen Eigenschaften der oben genannten, das Chlorophyll aus weingeistigen Extracten aufnehmenden Körpern kaum anzunehmen, dass sie, dem Chlorophyll gegenüber, eine andere Rolle als die eines Lösungsmittels spielen, und Vf. meint, die Vorstellung von KRAUS, dass die Trennung der in Alkohol gelösten Chlorophyllfarbstoffe durch Benzol auf dialytischem Wege erfolge (a. a. O. 88), besage kaum etwas Anderes; denn wenn auch der Uebergang des Chlorophylls aus Alkohol in's Benzol nur dialytisch (endosmotisch) zu denken ist, so erfolgt doch die Aufnahme des Chlorophylls durch das Benzol nach dessen relativem Löslichkeitsvermögen für den genannten Körper.

Die Gründe, welche dafür sprechen, dass das Kyanophyll (KRAUS) als Chlorophyll anzusehen ist, sind folgende. Lässt man ein weingeistiges Chlorophyllextract auf dem Wasserbade in einer Schale zur Trockne verdampfen, so sondert sich der Rückstand in verschieden gefärbte, sattgrüne bis gelbe Ringe, welche nach MÜLLER (PRINGSHEIM's Jahrb. f. wiss. Bot. 7. 200) drei verschiedenen Chlorophyllfarbstoffen entsprechen sollen. KRAUS (a. a. O. 84) hat indess dargethan, dass diese Ringe entweder aus Kyanophyll oder aus Xanthophyll bestehen, oder endlich Gemenge dieser beiden Körper sind. Behandelt man diesen Rückstand mit Benzol oder einer der anderen oben genannten Flüssigkeiten, so bleibt noch viel Xanthophyll im Rückstande, während das Chlorophyll, mit mehr oder weniger Xanthophyll gemengt, schon in Lösung gegangen ist. Die allerdings nicht vollständige Trennung des Rohchlorophylls in Xanthophyll und Chlorophyll erfolgt hier einfach durch ein Lösungsmittel. Behandelt man hingegen das vorsichtig eingedampfte Chlorophyllextract mit verdünnter Kalilauge oder verdünntem Ammoniak, so geht Xanthophyll in Lösung u. Chlorophyll bleibt in der Schale zurück.***

Die charakteristischen Eigenschaften der Chlorophyllextracte, die grüne Farbe, die starke rothe Fluorescenz und das Verhalten im Lichte bei Zutritt und Abschluss von Sauerstoff, ferner das Verhalten im Dunkeln, findet man im durch Benzol in Lösung erhaltenen Chlorophyll wieder.

Ueber die Färbung der Chlorophylllösung (Kyanophylllösung nach KRAUS) hat Vf. schon oben gesprochen, die stark rothe Fluorescenz der Auflösung dieses Körpers in Benzol wurde schon von KR. hervorgehoben. Vf. hat nur noch hinzuzufügen, dass auch die Auflösungen des Chlorophylls in Schwefelkohlenstoff, dann in den oben bezeichneten fetten und ätherischen Oelen sattgrün sind und stark roth fluoresciren. Eine gesättigte Chlorophylllösung in reinem Olivenöle oder Schwefelkohlenstoffe ist tief, fast schwarzgrün gefärbt und erscheint schon bei Beleuchtung im auffallenden diffusen Tageslichte schwarzroth. — Trennt man ein weingeistiges Chlorophyllextract durch Schütteln mit Benzol in eine Chlorophyll- und eine Xanthophylllösung und stellt man die gelbe weingeistige Flüssigkeit und die grüne Benzollösung ins Dunkle, so verhalten sich dieselben allerdings wie Chlorophyllextracte; sie verändern sich nämlich lange Zeit hindurch selbst bei reich-

* Nach Absendung des Manuscriptes dieser Abhandlung wurde Vf. mit TREUB's Auffindung (Flora 1874. 55) bekannt, dass man durch Schwefelkohlenstoff alkoholischen Chlorophyllextracten das „Kyanophyll" entziehen kann. S auch KRAUS a. a. O. 126.

** Dieses Chlorophyllextract hat bei 15°C. eine Dichte von 0,841.

*** Dieses alkalisch gemachte Chlorophyll diffundirt merkwürdiger Weise aus Benzollösung in Weingeist. Behandelt man nämlich den Rückstand mit Benzol und schüttelt die prachtvoll grüne Flüssigkeit mit hochprocentigem Alkohol, so geht der grüne Farbstoff in letzteren über, während das Benzol sich entfärbt.

lichem Zutritte von Sauerstoff nicht. Auch im ausgekochten Zustande über Quecksilber aufgestellt und dem Sonnenlichte ausgesetzt, verhalten sie sich wie ein sauerstofffrei gemachtes, dem Zutritte der Luft entzogenes Chlorophyllextract; sie verändern sich nämlich nicht. Wird hingegen die weingeistige Xanthophylllösung dem Lichte und der Luft ausgesetzt, so verfärbt sich dieselbe erst nach Tagen, während die Benzolchlorophylllösung unter diesen Verhältnissen sich gleich einem Chlorophyllextracte rasch verfärbt. Man sieht hieraus, dass die Verfärbung des Chlorophylls sowohl als die des Xanthophylls einer gleichzeitigen Wirkung des Lichtes und des Sauerstoffes zuzuschreiben ist, aber auch, dass die rasche Verfärbung weingeistiger Chlorophyllextracte im Lichte bei Zutritt von Luft hauptsächlich auf Kosten des vorhandenen Chlorophylls erfolgt.

Ueber das spectroskopische Verhalten der durch fette Oele etc. erhaltenen Lösungen des Chlorophylls berichtet Vf. hier nicht; es dürfte an dieser Stelle genügen, hervorzuheben, dass die Lösung des Chlorophylls in fetten und ätherischen Oelen und in Schwefelkohlenstoff sich ähnlich dem in Benzol aufgelösten Chlorophyll verhält (S. Kraus a. a. O. 97—99), und dass es scheint, dass die Verschiebung der Absorptionsstreifen nur durch die Dichtigkeit des Lösungsmittels bedingt wird (vergl. Kraus a. a. O. 20). Aus dem spectroskopischen Verhalten der verschiedenen Lösungen des Chlorophylls lässt sich ableiten, dass die grüne Substanz, welche sich aus Chlorophyllextracten durch fette ätherische Oele etc. entziehen lässt, mit dem von Kr. gefundenen Kyanophyll, also mit Chlorophyll in unserem Sinne, identisch ist.

Endlich ist noch daran zu erinnern, dass die weingeistigen Chlorophyllextracte, mögen sie aus ausgekochtem oder unausgekochtem, trocknem oder wasserhaltigem Materiale dargestellt worden sein, stets Stoffgemenge sind, in welchen neben Chlorophyll noch alle anderen im Rohmateriale vorhandenen Körper enthalten sind, welche mit dem Chlorophyll die Löslichkeitsverhältnisse theilen. Das Chlorophyll von all' diesen Substanzen zu trennen, ist offenbar die erste Aufgabe bei chemischen Untersuchungen über Chlorophyll, eine Aufgabe, die von Chemikern oft versucht, aber bis jetzt noch nicht gelöst wurde. Die Versuche von Kr., eine „Entmischung" (a. a. O. 78) des Rohchlorophylls vorzunehmen, ist im Grunde genommen nichts Anderes, als ein solcher Isolirungsversuch, durch welchen es gelungen ist, das Chlorophyll vom Xanthophyll und nebenher noch gewiss von einigen anderen Körpern, die in Chlorophyllextracten vorkommen, zu befreien. Auch des Vf's. hier angeführten Versuche sind nichts Anderes als Vornahmen, um das Xanthophyll vom Chlorophyll abzutrennen, von welchem ersteren Körper zu bemerken ist, dass er ein nie fehlender Begleiter des Chlorophylls ist und mit diesem in genetischem Zusammenhange zu stehen scheint. Es ist wohl selbstverständlich, dass zur Gewinnung des Chlorophylls aus weingeistigen Extracten der Procentgehalt der letzteren an Alkohol ein derartiger sein muss, dass die zur Abscheidung des Chlorophylls benutzte Substanz mit dem Extracte sich nicht oder nur bis zu einem bestimmten Grade mischt. Vf. bemerkt indess gleich, dass auch sehr hochprocentiger Alkohol zur Herstellung der genannten Extracte benutzt werden kann. Er benutzte zu allen Versuchen Chlorophyllextracte, in denen 78—85 Volumprocente Alkohol enthalten waren; er hält deshalb die Annahme Konrad's (Flora 1872. 397), dass zu den Kraus'schen Entmischungsversuchen so wasserreicher Alkohol gedient haben müsse, dass das Chlorophyll schon bei der Bereitung des Extractes durch das Wasser eine chemische Veränderung erlitten habe, für unberechtigt. Gegen die Richtigkeit dieser Annahme sprechen indess auch die spectralanalytischen Ergebnisse, welche Kr. bei Untersuchung seiner „Kyanophyll- und Xanthophylllösungen" erhielt (vergl. Treub, Flora 1874. 55 u. 56.).

In Bezug auf die Verwendung des Benzols als Mittel zur Trennung des Chlorophylls vom Xanthophyll macht Vf. noch folgende Bemerkungen. Dass die Trennung des Chlorophylls von Xanthophyll nur möglich ist, wenn die Lösung des Rohchlorophylls in einem Weingeiste erfolgte, welcher 65 u. weniger Volumprocente an Alkohol enthält, wie Konrad angiebt, mag für jenes Benzol richtig sein, mit welchem er arbeitete, ist aber nicht allgemein richtig, beispielsweise nicht richtig für das Benzol, mit welchem Vf. seine Versuche anstellte. Dieses sog. Benzol siedete zwischen 92—94° C., bestand vorwiegend aus Benzol und Toluol und mengte sich selbst mit 85 proc. Alkohol nur in geringem Grade. Was selbst unter dem Namen chemisch reines Benzol aus den chemischen Fabriks-Laboratorien hervorgeht, ist nicht das chemische Individuum Benzol (Phenylwasserstoff, C_6H_6), sondern ein Gemenge dieses Körpers mit Toluol, (C_7H_8), Xylol, (C_8H_{10}), Cumol, (C_9H_{12}), Cymol, ($C_{10}H_{14}$), also ein Gemenge von Benzol und seinen Homologen. Kr. hebt hervor, dass er seine Versuche nicht mit chemisch reinem Benzol, sondern mit dem Benzol oder Benzin der Apotheken gemacht habe, und führt ausdrücklich an, dass chemisch reines Benzol die Trennung der Chlorophyllfarbstoffe nicht bewerkstellige. Der Arbeit Konrad's ist nicht zu entnehmen, ob er mit Phenylwasserstoff oder mit käuflichem Benzin gearbeitet hat. Vf. hat das Verhalten alkoholischer Chlorophyllextracte zu chemisch reinem Benzol, Toluol und Xylol studirt und gefunden, dass man durch jeden dieser Körper das Chlorophyll von Xanthophyll zu trennen im Stande ist. Vf. hält es für unzweifelhaft, dass das käufliche Benzol wegen der Verschiedenartigkeit seiner chemischen Zusammensetzung und seines physikalischen

Verhaltens zur Trennung weniger geeignet ist als die Mehrzahl der übrigen oben genannten Körper. Er bemerkt noch, dass, wenn es sich nicht um eine vollständige Scheidung eines Extractes in Chlorophyll und Xanthophyll, sondern blos um die Abscheidung des ersteren handelt, es am zweckmässigsten ist, zu reichlichen Mengen des alkoholischen Chlorophyllextractes nur relativ kleine Mengen des Lösungsmittels für Chlorophyll zuzusetzen. So erhält man sehr concentrirte, schwarzgrüne, schon im diffusen Lichte fluorescirende Chlorophyllösungen.

Durch eine Interpretation der Kraus'schen Beobachtung, anlangend die „Entmischung des Chlorophylls" durch Benzol, wird der Werth der Untersuchungen des genannten Forschers nicht vermindert. Denn es ist Kr. das Verdienst zuzuschreiben, einen erfolgversprechenden Weg zur Reindarstellung des Chlorophylls eingeschlagen zu haben und der Auffindung des wahren Chlorophyllspectrums weit näher als seine Vorgänger gekommen zu sein. Ausführlicher wird Vf. in einer späteren Abhandlung berichten. (Flora 1874. 1; vom Vf. mitgetheilt)

7. Analytische Chemie.

F. Pfl., *Filtration von Schwefel suspendirt enthaltenden Flüssigkeiten.* Oft bereitet der Schwefel, wenn er sich fein zertheilt in einer Flüssigkeit befindet, grosse Schwierigkeiten, ihn daraus zu entfernen und ein klares Filtrat zu erhalten. So z. B. in der Analyse, wo sich derselbe beim Abdampfen aus dem Schwefelammonium abscheidet. Man kann noch so oft filtriren und immer wieder ist das Filtrat milchig. Sofort gelangt man jedoch zum Ziele durch Zusatz von 1—2 Tropfen Schwefelkohlenstoff zu der Flüssigkeit und tüchtiges Durchschütteln, wobei der Schwefel sich in Schwefelkohlenstoff löst, welcher auf einem angefeuchteten Filter zurückbleibt. Das Filtrat ist, namentlich nach ganz gelindem Erwärmen und einmaligem Umschütteln, vollkommen klar und ohne jeden Geruch nach Schwefelkohlenstoff. (Pharm. Centralh. **15**. 201.)

Pavesi und **Rotondi**, *Kalkwasser als acidimetrisches Reagens.* Die Vff. schlagen zur Bestimmung des relativen Säuregehaltes von Wein, Most, Milch etc. Kalkwasser mit Rosolsäure als Indicator vor. Das Reagens erfordert bei gehöriger Bereitung und Aufbewahrung eine weitere Titerstellung nicht mehr. (Ber. Chem. Ges. **7**. 591 und 817.)

F. Lorenz, Notiz über die *quantitative Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin.* Rosenstiehl hat vor einiger Zeit (C.-Bl. 1872. 248) eine Methode der quantitativen Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin beschrieben, welche auf der Unlöslichkeit oder vielmehr äusserst geringen Löslichkeit des oxalsauren Paratoluidins in reinem Aether beruht. Man löst 0,2 Grm. des Gemenges der Basen in 80 Grm. Aether und fügt aus einer Bürette eine Oxalsäurelösung in Aether (1,062 Grm. Oxalsäure in 250 C.-C. Aether) so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung zeigt 0,005 Grm. Paratoluidin an. Rosenstiehl giebt an, dass das Ende der Reaction sich sehr leicht erkennen lasse, was dem Vf. aber nicht immer gut gelingen wollte. Wirft man jedoch noch ein Stückchen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit, so tritt Rothfärbung desselben ein, sobald alles Paratoluidin als Oxalat gefällt ist; die dann noch zugesetzte Oxalsäure bildet in Aether lösliches oxalsaures Orthotoluidin, welches Lackmuspapier röthet. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn zur ätherischen Lösung der Basen mehr Oxalsäurelösung gesetzt wird, als zur Umwandlung beider in die Oxalate erforderlich ist. Man filtrirt vom ausgeschiedenen oxals. Paratoluidin, wäscht den Niederschlag mit etwas Aether nach, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt nach Zusatz von Lackmustinctur mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. Die Differenz zwischen der jetzt gefundenen und der Anfangs hinzugefügten Menge Oxalsäure giebt die vom Paratoluidin gebundene Quantität an. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 190.)

R. Engel, Ueber das *Kreatin.* Das Kreatin ist schwer zu charakterisiren. Vf. glaubt in Folgendem ein einfaches und leichtes Mittel zur Auffindung desselben gefunden zu haben. Bekanntlich ist salpetersaures Silber in wässeriger, sowie in alkalischer Lösung, welche eine grosse Menge organischer Substanz niederschlägt, ohne Einwirkung auf eine Lösung von Kreatin. Wenn man aber einen Ueberschuss der letzteren mit salpetersaurem Silber versetzt und dann etwas Kali hinzufügt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Kali wieder löst. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einer durchscheinenden Gallerte, so dass man das Gefäss, in welchem sie sich befindet, umkehren kann. Diese Gallerte schmilzt beim Erwärmen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden. Es ist wichtig, das salpeters. Silber nicht im Ueberschusse anzuwenden, um nicht nach Zusatz des Kalis einen olivenbraunen Niederschlag von Silberoxyd zu erhalten. Folgende Verhältnisse geben das beste Resultat. Zu 2 C.-C einer kalt gesättigten Lösung von Kreatin fügt man 5—6 Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber (1 : 5); dann vertheilt man mittels eines Glasstabes tropfenweise darin das Kali, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Es entsteht hierbei offenbar eine Verbindung des Kreatins (eines secundären Amids) mit Silberoxyd. Dessaignes hatte schon,

wenn auch vergebens, versucht, Verbindungen des Kreatins mit Metalloxyden herzustellen. Vf. hat auch eine Verbindung mit Quecksilberoxyd erhalten. Wenn man zu einer überschüssigen Lösung von Kreatin eine Lösung von Quecksilberchlorid und dann etwas Kali hinzufügt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag; aber nach einigen Minuten, rascher noch durch Umschütteln, bildet er sich in krystallinischer Form. Dieser ist unlöslich in überschüssigem Kali und schwärzt sich unter dem Einflusse desselben. Nach einiger Zeit tritt Reduction ein. Wenn man in eine Lösung von Kreatin mit überschüssigem Kali tropfenweise Quecksilberchlorid fügt, so entsteht derselbe weisse Niederschlag, und nachdem alles Kreatin gefällt ist, färbt sich die Flüssigkeit gelb durch abgeschiedenes Quecksilberoxyd. Vielleicht ist es möglich, das Kreatin auf diese Weise volumetrisch zu bestimmen. (C. r. **78**. 1707.)

Ueber die Wärmetönung durch chemische Reactionen unter verschiedenen Aggregatzuständen,

von

BERTHELOT.

Die von den Molecularkräften geleisteten Arbeiten werden durch die Wärmemengen gemessen, welche während des Verlaufes der chemischen Reaction entwickelt oder absorbirt werden; allein um diese zu bestimmen, genügt es nicht, wie man gewöhnlich in der Chemie zu thun pflegt, die Natur und das Gewicht der aufeinander wirkenden Körper zu bestimmen, vielmehr muss man noch den Aggregatzustand eines jeden einzelnen Körpers und die Temperatur, bei der man arbeitet, kennen. Vf. will in dieser Untersuchung die Reactionen gasförmiger, flüssiger und fester Körper studiren und daran eine Untersuchung über die Lösungen anschliessen (s. d. folgende Abhandlung von BERTHELOT).

Zuvörderst sei an einige allgemeine Formeln erinnert: Sei Q_T die Wärmemenge, welche durch die Reaction irgend eines Systems von Körpern bei der Temperatur T, und Q_t die Wärmemenge, welche von denselben Körpern bei einer anderen Temperatur t entwickelt wird; sei ferner U die Wärmemenge, welche durch die Componenten des Systems v o r der Reaction, dieselben einzeln für sich betrachtet, absorbirt wird, wenn man dieselben von t auf T bringt; und endlich sei V die Wärmemenge, welche von den Producten der Reaction, nach derselben, entwickelt wird, sobald man diese letzteren von T auf t bringt. Diese 4 Grössen sind durch folgende Relation miteinander verbunden (Ann. Chim. Phys. [4] **4**. 303):

(1) $$Q_T - Q_t = U - V.$$

Man sieht aus dieser Formel, dass die durch eine Reaction bei einer bestimmten Temperatur entwickelte Wärme keine constante und für die Reaction charakteristische Grösse ist, mit Ausnahme des Falles, für welchen $U = V$ ist, sei es bei jeder Temperatur, sei es für bestimmte Temperaturintervalle, d. h. wenn die Summe der während einer Temperaturänderung (innerhalb eines genannten Intervalles) geleisteten Arbeit für das Anfangssystem der Componenten und für das Endsystem der Reactionsproducte gleich ist.

A e n d e r u n g d e s A g g r e g a t z u s t a n d e s. Jede Aenderung des Aggregatzustandes eines der Reagentien oder der Producte (z. B. Verflüchtigung einer Flüssigkeit. Verflüssigung eines Gases, Schmelzung eines festen oder Erstarrung eines flüssigen Körpers, Auflösung eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers in einen flüssigen, isomere Transformation etc.), welche innerhalb des genannten Temperaturintervalles erfolgt, wird im Allgemeinen einen der beiden Ausdrücke U oder V ändern. Man muss daher die Reactionen auf gleichbleibende Aggregatzustände beziehen, in welchem Falle die Ausdrücke U und V nur noch von den spec. Wärmen abhängen. Nennt man $c, c', c'' \ldots$ die spec. Atomwärmen (Product der

spec. Wärme in das Aequivalent) der Reagentien des Anfangssystems, und c_1, c'_1, c''_1 . . . die spec. Atomwärmen der Producte des Endsystems — diese Ausdrücke als Mittelwerthe gedacht zwischen T und t —, so wird die Wärmetönung der Reaction ausgedrückt durch

$$U - V = (\Sigma_c - \Sigma_{c1})(T - t) \tag{2}$$

Damit dieser Ausdruck Null wird, genügt es, dass

$$\Sigma_c = \Sigma_{c1}$$

wird. Wenn letztere Relation für jede Temperatur innerhalb des Intervalles $T - t$ gilt, so wird die Wärmetönung während des ganzen Temperaturintervalles constant sein. Untersuchen wir nun diese Relationen für die genannten vier Zustände.

I. *Gasförmiger Zustand.* — Wenn sich zwei gasförmige Elemente ohne Condensation verbinden, so ist die Wärmetönung unabhängig von der Temperatur: sie ist eine Constante, welche man die Atom-Verbindungswärme nennen kann. Denn die Relation $U = V$ gilt für diese Classe von Verbindungen bei jeder Temperatur, da durch die Versuche von REGNAULT festgestellt ist, dass die gasförmigen Producte, welche durch die Verbindung von Gasen nach gleichen Volumen entstehen (Chlorwasserstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd), eine spec. Wärme besitzen, welche denen der einfachen Gase (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) gleichkommen. Dasselbe gilt im Princip nicht nur für die genannten Gase, sondern für alle Elemente, sobald dieselben in den Zustand vollkommener Gase übergeführt sind.

Man kann annehmen, dass im Princip eine ähnliche Relation für alle Reactionen zwischen einfachen und zusammengesetzten Gasen gilt, wenn dabei das Volumen keine Veränderung erleidet. Für die Bildung der Aether z. B.

$$C_4H_6O_2 + HCl = C_4H_5Cl + H_2O_2$$

gilt nach Beobachtungen REGNAULT's

$$\Sigma_c = 20{,}8 + 6{,}7 = 27{,}5;\quad \Sigma_{c1} = 17{,}7 + 8{,}6 = 26{,}3,$$

welche beiden Werthe nahezu gleich sind.

Die Atomverbindungswärme würde für irgend eine Reaction, welche ohne Volumveränderung erfolgt, in gleicher Weise bestimmt sein, wenn man mit CLAUSIUS annimmt, dass die spec. Atomwärme aller zusammengesetzten Gase bei constantem Volumen gleich der Summe der spec. Atomwärmen der Elemente ist. Leider ist bis jetzt mit Sicherheit die spec. Wärme bei constantem Volumen für fast kein einziges zusammengesetztes Gas bekannt. Man kennt nur die spec. Wärmen bei constantem Druck für eine gewisse Zahl von Gasen und Dämpfen; aber sobald Condensation während der Verbindung unter constantem Druck eintritt, ist die äussere Arbeit, welche durch irgend eine Temperaturänderung hervorgebracht wird, für die ursprünglichen Gase und für die Producte der Reaction nicht dieselbe: die Variation der Verbindungswärme besteht demnach aus zwei Ausdrücken, von denen der eine von den inneren Arbeiten, welche man von chemischen Gesichtspunkten aus allein vergleichen kann, unabhängig ist.

Wenn man von dieser Schwierigkeit absieht, so findet man fast in allen Fällen, dass die spec. Atomwärme eines zusammengesetzten Gases kleiner als die Summe der seiner Componenten ist. Man hat daher $U > V$ bei mittlerer Temperatur, sowie bis gegen 200° hin und selbst darüber hinaus, d. h. die Verbindungswärme unter constantem Drucke nimmt im Allgemeinen mit der Temperatur zu. Indess machen die Dämpfe des Phosphors und Arsenchlorürs hiervon eine Ausnahme, da für sie die umgekehrte Relation $U < V$ gilt, wonach die Verbindungswärme dieser Körper abnimmt in dem Maasse, wie die Temperatur wächst. Gleichwohl sind die Variationen der Verbindungswärme Q_T im Allgemeinen gering, selbst in einem Temperaturintervall von 200—300°, weil sie immer nur einen kleinen Bruchtheil des Gesammtwerthes von Q_T bilden. Letzterer kann demnach nahezu als constant für die meisten Reactionen in gasförmigem Zustande angesehen werden, sobald man nicht innerhalb allzuweit entfernter Temperaturgrenzen arbeitet. Um zu erfahren, was in letzterem

Falle geschieht, z. B. in dem Falle der Dissociation, müsste man die spec. Wärmen der zusammengesetzten Gase bei verschiedenen Temperaturen kennen, welche sehr schwer auf experimentellem Wege festzustellen sind. Die einzigen Versuchsresultate, welche hier zu Gebote stehen, sind die von REGNAULT, namentlich in Bezug auf Kohlensäure. Die spec. Atomwärme dieses Gases unter constantem Drucke wächst mit der Temperatur; sie ist

bei $-30^0 + 8{,}2$, bei $+100^0 + 9{,}4$, bei $+200^0 + 10{,}5$.

Die beiden ersten Zahlen sind kleiner als $+ 10{,}4$ (Summe der spec. Atomwärmen der Elemente, gasförmig gedacht); die letzte Zahl ist nahezu gleich 10,4. Es ist wahrscheinlich, dass man über 200^0 noch höhere Zahlen erhalten würde. Um die chemische Bedeutung dieser Zahlen zu finden, geht Vf. für die Bildung von Kohlensäure nicht von Kohlenstoff, dessen Gaszustand nur hypothetisch ist, sondern von Kohlenoxyd und Sauerstoff aus.

$$C_2O_2 + O_2 = C_2O_4.$$

Man hat also $\Sigma_c = 6{,}86 + 3{,}47 = 10{,}33$;

$c_1 = \ldots\ldots\ldots 10{,}5$;

hieraus folgt

$U > V$ bei -30^0 und $+100^0$:

die Verbindungswärme der beiden Gase bei constantem Drucke nimmt zwischen diesen beiden Temperaturen zu.

$U = V$ gegen 200^0:

die Verbindungswärme ist constant bei 200^0. Ueber 200^0 nimmt sie vielleicht ab. Uebrigens ist diese Zunahme, wie auch die Abnahme, sehr gering; denn da die bei der Reaction entwickelte Wärmemenge $+69000$ Cal. und die mittlere spec. Wärme der Kohlensäure zwischen 0 und $200^0 = +9{,}5$ ist, so ist die Zunahme der Verbindungswärme innerhalb dieses Intervalles

$$U - V = (10{,}3 - 9{,}5)\ 200 = 0{,}8 \times 200 = 160.$$

Dissociation. Die bisherigen Untersuchungen beziehen sich auf wirklich beobachtete Thatsachen; wenn man aber eine Idee von der Dissociation gewinnen will, so ist es nöthig, weiter zu gehen. Nehmen wir z. B. an, dass die spec. Wärme der Kohlensäure mit der Temperatur wächst, und zwar nach demselben Gesetze, wie zwischen -30^0 und $+200^0$, so wird sie bei der Temperatur T $+200$ nahezu gleich $10{,}5 + 1{,}1 \frac{T}{100}$. Die von der Kohlensäure zwischen 200^0 und T absorbirte Wärmemenge wird demnach $10{,}5\ T + 1{,}1 \frac{T^2}{200}$. Die Verminderung der Verbindungswärme von 200^0 ab:

$$U - V = 10{,}3\ T - 10{,}5\ T - 1{,}1 \frac{T^2}{200} = -\frac{1{,}1}{200} T^2, \text{ annähernd.}$$

Wenn man hinzufügt, dass die Reaction $C_2O_2 + O_2 = C_2O_4$ bei $200^0 + 69000$ Cal. entwickelt, so lässt sich hieraus berechnen, bei welcher Temperatur dieser Werth gleich Null wird:

$$T = \sqrt{\frac{69000 \times 200}{11}} = 3700^0 \text{ (ungefähr)}; \quad 200 + T = 3900^0.$$

Bei dieser Temperatur von 3900^0 würden also Kohlenoxyd und Sauerstoff bei ihrer Verbindung keine Wärme mehr entwickeln; darüber hinaus würde Wärmeabsorption stattfinden. Man kann annehmen, dass dies die Grenztemperatur ist, bei welcher die Kohlensäure unter gewöhnlichem Drucke vollkommen zersetzt wird.

Die Kohlensäure würde hiernach über 200^0 bei constantem Drucke eine grössere

specifische Wärme besitzen als ihre gasförmigen Componenten zusammengenommen, gerade so wie das Phosphor- und Arsenchlorür unterhalb 200°. Da für die Kohlensäure weder bei dieser noch bei einer ansehnlich höheren Temperatur irgend ein Anzeichen von Dissociation beobachtet worden ist, wie für das Phosphor- und Arsenchlorür unter den Bedingungen, bei welchen die spec. Wärme derselben gemessen worden ist, so wird man zu der Annahme gelangen, dass der Ueberschuss von spec. Wärme auf irgend eine Transformation des Gases hindeutet, welche der Zersetzung vorausgeht. Ungefähr bei Rothglühhitze aber beginnt die Zersetzung und der oben gegebene theoretische Ausdruck für die spec. Wärme besteht jetzt in Wirklichkeit aus 3 Theilen, von denen der eine die spec. Wärme des nicht zersetzten Antheiles der Kohlensäure, der zweite die der Componenten und der dritte endlich die Wärmemenge bezeichnet, welche durch die unter dem Einflusse jeder weiter gehenden Temperaturerhöhung bewirkte Zunahme der Zersetzung absorbirt wird. Vf. hat es nicht für überflüssig gehalten, in die Betrachtungen einzugehen, trotz des hypothetischen Charakters, welchen sie tragen, weil es für den Fortschritt der Wissenschaft immerhin von Nutzen ist, jede genügend wahrscheinliche Annahme so weit zu verfolgen als irgend möglich.

II. *Flüssiger Zustand.* — Wenn alle Componenten und Producte flüssig sind, so ist die Wärmetönung constant, nimmt zu oder nimmt ab, je nachdem $U = V$, $U > V$ od. $U < V$, d. h. $\Sigma_c = \Sigma_{c1}$, $\Sigma_c > \Sigma_{c1}$ od. $\Sigma_c < \Sigma_{c1}$. Der erste Fall tritt mitunter ein, z. B. bei der Bildung des zweiten Hydrates der Schwefelsäure: $SO_4H + HO = SO_4H, HO$; oder auch wenn man Brom oder flüssiges Jod in Schwefelkohlenstoff löst (Marignac); aber oft ist die spec. Atomwärme eines flüssigen Productes von der seiner Componenten verschieden, wie die Versuche von Bussy u. Buignet dargethan haben.

Im Allgemeinen ist der flüssige Aggregatzustand weniger günstig zur Vergleichung der bei den Reactionen stattfindenden Wärmetönungen, weil die spec. Wärmen der Flüssigkeiten mit der Temperatur viel rascher variiren, als die der Gase und der festen Körper, und überdies für jede Flüssigkeit in anderer Weise. Für die theoretische Bildung von Alkohol aus Aether und Wasser z. B.

$$C_8H_{10}O_2 + H_2O_2 = 2C_4H_6O_2.$$

Unter der Voraussetzung, dass Alles flüssig bleibt, wird $U - V$

in der Nähe von	$-20^0 = t$;	$(38{,}3 + 18$	$-64{,}4 = +9{,}9)\ T$
„ „ „ „	$0^0 = t$;	$(39{,}1 + 18$	$-50{,}3 = +6{,}8)\ T$
„ „ „ „	$+40^0 = t$;	$(40{,}9 + 18{,}1$	$-54{,}8 = +4{,}2)\ T$
„ „ „ „	$+130^0 = t$;	$(58{,}8 + 18{,}4$	$-79{,}6 = -1{,}4)\ T.$

Die bei der Reaction entwickelte Wärme nimmt hiernach Anfangs zu; aber die Zunahme wird um so geringer, je höher die Temperatur steigt. Später nimmt die Wärmeentwickelung ab, in dem Maasse, wie die Anfangstemperatur zunimmt.

Der flüssige Zustand ist übrigens nur innerhalb gewisser Grenzen realisirbar; bei zu hohen Temperaturen verwandelt sich jede Flüssigkeit in Gas, selbst innerhalb eines Raumes, welcher kaum grösser ist als das Volumen der Flüssigkeit selbst, und unterhalb einer anderen Temperaturgrenze muss jede Flüssigkeit zuletzt fest werden. Diese Umstände gestatten nicht, wie bei den gasförmigen und festen Körpern, in dem einen oder anderen Sinne die theoretischen Schlussfolgerungen bis zu den äussersten Consequenzen fortzusetzen.

III. *Fester Zustand.* — Vf. hat vor einiger Zeit vorgeschlagen, die Wärmetönungen der chemischen Reactionen auf den festen Aggregatzustand zu beziehen; dasselbe eignet sich besser zu theoretischen Discussionen, sowohl wegen der grossen Menge der Körper, die ihn unter gewöhnlichen Umständen besitzen, als auch wegen der Einfachheit der Relationen unter den spec. Wärmen.

In der That ist die spec. Atomwärme eines festen Körpers nahezu gleich der

Summe der seiner festen Elemente, und übrigens variirt sie mit der Temperatur nur sehr langsam. Im festen Zustande gilt daher annähernd U = V, d. h. die Wärmetönung ist nahezu unabhängig von der Temperatur. Dies ergiebt sich aus folgenden Beispielen:

Binäre Verbindungen.

Ag+S=AgS	Σ_c =6,4+3,2= 9,6 c_1= 9,3	$U-V=+0,3\,T$	Pb+S=PbS; $U-V=0,3\,T$
Ag+J=AgJ	Σ_c =6,4+6,8=13,2 c_1= 14,4	$-1,2\,T$	Pb+J=PbJ; $0,2\,T$
Ag+Br(fest) =AgBr	Σ_c =6,4+6,7=13,1 c_1= 13,8	$-0,7\,T$	Pb+Br=PbBr; $0,2\,T$

Wechselzersetzungen von Salzen (fest).

$SO_4K+BaCl = SO_4Ba + KCl$: $U-V=(16,6+9,3)-(13,1=12,9)=-0,1\,T$
$SO_4Na+SrCl = SO_4Sr + NaCl$: $U-V=(16,5+9,5)-(13,1+12,5)=+0,4\,T$
$SO_4Am+CaCl = SO_4Ca + AmCl$: $U-V=(23,1+9,2)-(12,7+20,0)=-0,4\,T$
$KCl+NO_6Ag = NO_6K + AgCl$: $U-V=+3,1\,T$
$SO_4K+NO_6Pb = NO_6K + SO_4Pb$: $U-V=+0,6\,T$
$NaJ+NO_6Pb = NO_6Na + PbJ$: $U-V=-2,3\,T$
$CO_3K+NO_6Ba = CO_3Ba + NO_6K$: $U-V=+2,9\,T$
$CO_3Na+NO_6Ba = CO_3Ba + NO_6Na$: $U-V=-0,2\,T$
$CO_3Na+SrCl = CO_3Sr + NaCl$: $U-V=+0,8\,T$.

Salzhydrate. Die spec. Atomwärme derselben ist nahezu gleich der Summe derer der wasserfreien Salze und des festen Wassers (Person).

$SO_4Ca + H_2O_2 = SO_4Ca, H_2O_2$: $U-V=(12,7+9)-23,6=-1,9\,T$
$CaCl + 3H_2O_2 = CaCl, 3H_2O_2$: $U-V=(9,2+27)-37,7=-1,5\,T$
$SO_4Mg + 7HO = SO_4Mg, 7HO$: $U-V=(13,4+31,5)-47,1=-2,2\,T$.

Diese zahlreichen und beliebig herausgegriffenen Beispiele zeigen, bis zu welchem Grade die Annahme statthaft ist, dass die Wärmetönung, bezogen auf den festen Aggregatzustand, constant ist. Die Variationen in Folge eines Wechsels der Anfangstemperatur sind in allen Fällen sehr gering und liegen sogar meist innerhalb der Fehlergrenzen.

Der vierte Zustand (Lösung) wird in einem besonderen Artikel, den wir hier gleich folgen lassen, besprochen. (C. r. 78. 1670.)

Untersuchungen über die Lösungen,

von

Berthelot.

Man giebt in der Regel an, dass durch die Auflösung eines Salzes in Wasser Wärme absorbirt wird und setzt diese Erscheinung in Beziehung zur Schmelzung der festen Körper, wobei ebenfalls in Folge einer Desaggregationsarbeit Wärme absorbirt werde. Bei der Auflösung nimmt übrigens die Wärmeabsorption mit der Verdünnung zu, d. h. sie wächst in dem Maasse, als die Wassermenge grösser wird. Dies gilt für die Salzhydrate und für viele wasserfreie Salze der Alkalien, des Bleioxydes und des Silberoxydes, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet.

Indess ist die Wärmeabsorption beim Auflösen von Salzen keineswegs allgemein; die Zahl der wasserfreien Salze, welche beim Auflösen Wärme entwickeln, und zwar um so mehr, je grösser die Wassermenge wird, ist vielleicht viel grösser als die der Salze, welche der zuerst aufgestellten Regel folgen. Vf. erinnert an die

wasserfreien Salze der alkalischen Erden, der eigentlichen Erden, der Metalloxyde, an die alkalischen Carbonate, an viele wasserfreie Acetate etc.

Auf den ersten Blick könnte man geneigt sein, die Salze in zwei Kategorien einzutheilen: in solche, deren Lösung Wärme absorbirt, und in solche, bei denen Wärme entwickelt wird; allein diese Eintheilung wäre rein zufällig, wenigstens für die wasserfreien Salze, und überdies kommt hierbei die Temperatur sehr in Betracht, wie sich sogleich zeigen wird.

Die allgemeine Formel, welche die durch irgend eine chemische Reaction bei einer Temperatur T entwickelte Wärmemenge ausdrückt, verglichen mit der bei einer anderen Temperatur t entwickelten, ist

(1) $$Q_T = Q_t + U - V.$$

In dem Falle, in welchem keiner der Componenten oder der durch die Reaction entstehenden Verbindungen, für sich genommen, innerhalb des Temperaturintervalles $T-t$ den Aggregatzustand ändert, reducirt sich diese Formel auf

(2) $$Q_T = Q_t + (\Sigma c - \Sigma c_1)(T-t) = Q_t + (c + c' + c_1)(T-t),$$

wo c die spec. Atomwärme des festen Salzes, c' die des Wassers und c_1 die der entstandenen Lösung ist (Mittelwerthe innerhalb des Temperaturintervalles T—t).

Nun scheint aus den Versuchen von Marignac, Thomsen, Schüller und Winkelmann über die spec. Wärmen der Salzlösungen hervorzugehen, dass die spec. Atomwärme einer verdünnten Salzlösung immer kleiner ist als die Summe derer des wasserfreien Salzes und des auflösenden Wassers. Der Unterschied nimmt mit der Verdünnung zu und scheint einem Grenzwerthe zuzustreben, so dass die spec. Atomenwärme der verdünnten Lösungen zuletzt kleiner wird als die des Wassers allein.

Diese Beobachtungen lassen sich folgendermaassen ausdrücken: C sei die spec. Atomenwärme des Salzes; nH_2O_2 die Menge Wasser, welche 1 Aeq. des Salzes löst; $18n + K$ die spec. Wärme dieser Lösung; $K < C$ und selbst < 0 für verdünnte Lösungen nach den obigen Beobachtungen. Da der Werth von K einem Grenzwerthe zustrebt, so kann man, wenn n sehr gross ist, für verdünnte Lösungen schreiben

(3) $$U - V = (C - K)(T-t),$$

(4) $$K = C - \frac{(C+a)n}{n+b},$$

(5) $$U - V = \frac{(C+a)n}{n+b}(T-t),$$

wo a immer > 0 ist.

Diese Relationen gelten im Allgemeinen nur für wasserfreie Salze; für Salzhydrate noch dann, wenn sie nur eine kleine Zahl Krystallwassermoleküle enthalten; während feste Salze, die eine grosse Zahl Krystallwassermoleküle enthalten, im Allgemeinen Lösungen geben, deren spec. Atomwärme grösser als die Summe derer ihrer Componenten ist. Vf. wird hierauf zurückkommen. Für jetzt beschränkt er sich auf die Betrachtung derjenigen Salze, welche vor ihrer Lösung mit dem Wasser noch keine Art von Verbindung eingegangen sind. Für solche Salze, d. i. für wasserfreie Salze, gelöst in einer grossen Menge Wasser, ist der Werth $U - V$ immer positiv; er ist es auch meist in den Fällen noch, wenn man conc. Salzlösungen durch Wasser verdünnt. Denn eine Lösung, welche 1 Aeq. Salz und nH_2O_2 enthält, giebt, wenn man $n_1H_2O_2$ hinzufügt, folgende Wärmetönung:

(6) $$\begin{aligned} U - V &= \{(18n + K + 18n_1) - [18(n+n_1) + K_1]\}(T-t) \\ &= (K - K_1)(T-t), \end{aligned}$$

wo K immer $> K_1$. Dieser Ausdruck wird in dem Falle, wo n sehr gross ist, nach der Formel (4) zu

(7) $$U - V = (T-t)(C+a)b\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+n_1}\right).$$

Umgekehrt zeigt der Versuch, dass $U - U'$ im Allgemeinen negativ ist in allen Reactionen, bei denen sich ein in einer grossen Menge Wasser gelöstes Salz abscheidet, z. B. durch Krystallisation eines wenig löslichen Salzes aus einer übersättigten Lösung, beim Coaguliren gewisser Körper und endlich bei der Bildung von Niederschlägen aus verdünnten Flüssigkeiten.

Hieraus ergeben sich ähnliche Consequenzen, wie Vf. sie früher schon für die Mischung von Flüssigkeiten entwickelt hat, Consequenzen, welche indess hier von viel grösserer Bedeutung sind.

Wenn die Auflösung eines wasserfreien Salzes in einer grossen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Wärme absorbirt, so nimmt diese Absorption fortdauernd zu in dem Maasse, wie die Anfangstemperatur sich erniedrigt. Sie nimmt im Gegentheile ab in dem Maasse, wie die Anfangstemperatur zunimmt. Bei einer gewissen Temperatur muss die Lösung erfolgen, ohne dass Wärme entwickelt oder absorbirt wird. Oberhalb dieser Temperatur findet Wärmeentwickelung Statt, welche dann mit der Temperatur fortdauernd zunimmt. In der That wird nach Gleichung (3) die Wärmeabsorption, Q_t, bei der Auflösung eines wasserfreien Salzes in viel Wasser und bei der Temperatur t wachsen, wenn $T < t$; sie wird abnehmen, wenn $T > t$, und sie wird gleich Null werden für

(8) $$T - t = \frac{Q_t}{C - K}$$

ein Ausdruck, welcher in

(9) $$T - t = \frac{Q_t}{C + a}$$

übergeht, wenn n sehr gross ist. Oberhalb T würde Wärmeentwickelung stattfinden und dieselbe mit der Temperatur fortwährend zunehmen.

Als allgemeines Resultat ergiebt sich, dass die Wärmetönung bei der Lösung eines wasserfreien Salzes, welches Wärme absorbirt, in einer grossen Menge Wasser bei einer gewissen Temperatur das Zeichen ändert.

Vf. hat diese Folgerungen seiner Theorie für eine grosse Anzahl von Salzen durch das Experiment verificirt und er gedenkt zu zeigen, dass die Temperatur T, welche sich aus der vorhergehenden Formel berechnet, in fast allen Fällen einem Temperaturgrade entspricht, bei welchem sich die Lösung des wasserfreien Salzes in Wasser wirklich ausführen lässt, sobald man nur bei einem angemessenen Drucke arbeitet. Die Variationen der spec. Wärme der verdünnten Salzlösungen mit der Temperatur scheinen nicht der Art zu sein, dass sie diese Schlussfolgerungen modificiren könnten, weil sie sehr gering sind u. wenigstens bis 100° in demselben Sinne verlaufen wie beim Wasser.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine neue Verbindung von Phosphor und Nickel, von R. Schenk. Versetzt man eine Lösung von Nickelchlorid mit einer Lösung von Kalihydrat, welcher man Phosphor hinzugefügt hat, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von der Zusammensetzung eines Oxyphosphides, $Ni_4P_2O_4$. Aendert man die Versuchsbedingungen dahin ab, dass man die Nickellösung vorher mit Weinsäure und Kali versetzt, so entsteht ein Körper von der Formel Ni_4P_2. (Chem N. **28**. 323; Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 214.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 30. **Chemisches** 29. Juli 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Lösungen, von BERTHELOT. (Schluss). — Studien über Blut, von HEINR. STRUVE. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Wild, Ueber einen einfachen *Verdunstungsmesser* für Sommer und Winter. In unserem Klima bewirkt bei den meisten der gebräuchlichen Verdunstungsmesser der Umstand eine wesentliche Störung in ihrer Function, dass das Wasser während eines Theiles des Jahres in denselben gefriert. Alle Atmometer, bei welchen die Verdunstungsgrösse durch die Ausmessung der Wasser-Volumina bestimmt wird, versagen unterhalb 0° ihren Dienst und werden sogar dabei leicht beschädigt. Der Vorschlag, diese Instrumente zum Zwecke der Beobachtungen in das warme Zimmer zu bringen, dort das Eis aufthauen zu lassen und dann die Volummessung auszuführen, muss durchaus als mit zu vielen bedeutenden Fehlerquellen verbunden verworfen werden. Wenn es sich also darum handelt, ein Atmometer zu construiren, welches im Sommer und im Winter auch in kälteren Klimaten gleich gut functioniren soll, so kann nur die Wägungsmethode in Betracht kommen, welche vom Aggregatzustande des Wassers unabhängig ist. Dieser Methode in der gewöhnlichen Art und Weise ihrer Ausführung hat man mit Recht vorgeworfen, dass sie zu umständlich sei. Es schien daher eines Versuches werth, durch Anwendung einer sogen. Sortir- oder Zeigerwage, mit Aufgeben eines Theiles der Genauigkeit, ein praktischeres Instrument dieser Art zu construiren. Ein solches beschreibt Vf. und erläutert es durch eine Abbildung. Eine gewöhnliche Zeigerwage (nach Art einer Briefwage) wird an Stelle der Wagschale mit einer kreisförmigen Schale von 250 Quadratcmtr. Oberfläche und 25 Mmtr. Tiefe versehen. Der Gradbogen, über welchen sich die Spitze des Zeigers bewegt, ist so eingetheilt, dass jedem Theile 0,2 Mmtr. Verdunstungshöhe in der Verdunstungsschale entsprechen. Zu dem Ende muss also bei der obgenannten Oberfläche der Verdunstungsschale jedem Theile des Gradbogens eine Gewichtsdifferenz der Schale von 5 Grm. entsprechen. Für 0,1 Mmtr. Verdunstungshöhe beträgt dann der Ausschlag noch $^1/_2$ Gradbogentheil, resp. die Gewichtsdifferenz $2^1/_2$ Grm., was leicht und sicher zu schätzen ist. Damit bei der Aussetzung der Wage im Freien die atmosphärischen Einflüsse nicht einerseits die Wägung selbst stören und andererseits die Eisentheile der Wage, insbesondere deren Schneiden, angreifen, ist die Wage in ein kleines Glaskästchen gestellt. Der Deckel des letzteren besteht aus zwei verschiebbaren Theilen; für gewöhnlich ist derselbe geschlossen und die Wagschale, von der Wage abgehoben, ruht unmittelbar auf ihm auf. Zur Zeit der Messung werden die beiden Deckelhälften zurückgezogen, wobei sich die Verdunstungsschale auf den Stift der Wage aufsetzt und damit zugleich in den Glaskasten hineinsinkt. Dadurch wird sie bei der Wägung der Einwirkung des Windes entzogen, was noch sicherer durch ein Zuschieben des Deckels erzielt werden kann. Die Ablesung des Zeigerstandes geschieht durch die vordere Glaswand des Kästchens; um die Wage noch besser vor dem Rosten zu schützen, ist neben dieselbe auf dem Boden des Kästchens eine Schale mit Chlorcalcium oder conc. Schwefelsäure gestellt, welche Materialien hie und da zu erneuern sind. Der Apparat wird an einem vor Schnee und Regen geschützten Orte, sonst aber möglichst frei exponirt auf-

gestellt. Die Beobachtungsweise desselben ist eine sehr einfache: die Verdunstungsschale wird zu der Zeit, wo man das Instrument gewöhnlich zu beobachten pflegt, bis zu 5 Mmtr. vom Rande mit destillirtem (oder filtrirtem Regen-) Wasser gefüllt, auf die Wage aufgesetzt und der Zeigerstand am Gradbogen abgelesen. Darauf hebt man die Schale von der Wage wieder ab und belässt sie auf dem geschlossenen Deckel des Kästchens bis zum nächsten Beobachtungstermine. Alsdann wird die Schale zuerst in der oben erwähnten Weise gewogen, wobei die Differenz der früheren und der jetzigen Ablesung am Gradbogen unmittelbar in Millimetern und Zehntel-Millimetern die Verdunstungsgrösse in der Zwischenzeit angiebt. War die Verdunstung etwas stark, so wird nach dieser Wägung wieder Wasser in der Verdunstungsschale zugesetzt und der neue Zeigerstand wie zuerst für die folgende Beobachtung abgelesen. Jedem Apparate sind zwei gleiche Verdunstungsschalen beigegeben; dies hat erstlich zum Zweck, ohne Unterbrechung der Beobachtungen nach dem Eintritte des Frostes im Winter, wenn die Eismasse in der Verdunstungsschale bedeutend abgenommen hat, jeweilen ein neues Wasserquantum in der Reserveschale, ehe man sie an die Stelle der anderen setzt, gefrieren und die Temperatur der Umgebung annehmen zu lassen; sodann wird im Falle von Schneegestöber die zweite leere Schale unmittelbar neben die erste auf das Glaskästchen gesetzt, um durch Auswägung derselben zur Zeit der Beobachtung das Quantum Schnee bestimmen und in Abzug bringen zu können, welches in die Verdunstungsschale daneben hineingefallen ist.

Hierauf theilt Vf. die Resultate seiner zweijährigen Beobachtungen an diesem Instrumente mit. In der ersten Rubrik findet sich die Verdunstung in Millimetern ausgedrückt, in der zweiten die Temperatur, in der dritten die relative Feuchtigkeit und in der vierten die Monatssummen des von allen Winden ohne Unterschied ihrer Richtung zurückgelegten Weges in Einheiten von je 1000 Kilometer.

Mittlere tägliche Verdunstungsgrösse in Millimetern.

Monat	1872				1873			
	Verdunstung	Temperat.	Rel. Feuchtigk.	Windsumme	Verdunstung	Temperat.	Rel. Feuchtigk.	Windsumme
	Mmtr.	Grad C.	p. c.	1000 Km.	Mmtr.	Grad C.	p. c.	1000 Km.
Jan.	0,15	— 4,5	91	14	0,17	— 5,7	88	14
Febr.	0,12	—10,0	87	9	0,18	— 9,8	87	12
März	0,37	— 3,9	83	14	0,83	— 4,4	82	12
April	0,68	4,2	82	9	0,61	— 0,9	75	10
Mai	1,55	12,2	75	11	0,88	7,4	80	10
Juni	2,83	17,6	63	10	2,06	17,0	71	9
Juli	2,49	17,5	72	10	2,58	18,7	71	10
Aug.	1,57	16,8	78	12	1,55	15,7	79	11
Sept.	1,01	10,1	84	14	1,05	12,2	81	11
Oct.	0,58	6,7	86	12	0,78	6,4	84	16
Nov.	0,27	1,1	92	12	0,27	— 2,4	85	13
Dec.	0,18	— 4,9	91	12	0,28	— 4,6	87	15
Jahr	0,98	5,2	82	141	0,895	4,1	81	144

Bei näherer Betrachtung dieser Zahlenwerthe findet man leicht, dass die Differenzen in den entsprechenden Verdunstungsgrössen der beiden Jahre sich ganz befriedigend aus den bezüglichen Differenzen der Temperaturen, der relativen Feuchtigkeit und der Windstärke erklären. (Bull. de l'acad. de St. Pétersb. **19**. 440.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper*. Vf. fügt den früher (C.-Bl. 1874. 386) gemachten Angaben über den *Isosterismus* verschiedener Körper einiges Neue hinzu. Hiernach sind isoster: Ammoniumsulphat u. Thalliumsulphat, saures Ammoniumsulphat und saures Thalliumsulphat, Ammoniumnitrat und Thalliumnitrat, Kohlensäure und Salpetersäure (nach früheren Mittheilungen), ferner Kaliumchromat und Kaliumseleniat, Ammoniumchromat und Ammoniumseleniat, Bariumchromat und Bariumseleniat, Rothbleierz und Bleiseleniat, Kaliumzinkseleniat und Kaliummagnesiumchromat. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 278.)

3. Anorganische Chemie.

Pavesi und Rotondi theilen mit, dass gefälltes *Magnesiumphosphat* das Ammoniak aus seinen Lösungen nur sehr unvollständig, und geglühtes dasselbe kaum aufnimmt. Dies ist eine indirecte Bestätigung einer Bemerkung von MÄRKER (C.-Bl. 1871. 711), wonach Ammoniak auch bei Gegenwart von Phosphaten durch Kochen mit Magnesia vollständig ausgetrieben werden kann. (Ber. Chem. Ges. 7. 818.)

Pavesi und Rotondi haben die *Löslichkeit des Kalkes* in Wasser von Neuem bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Temp.	Kalk in 1 C.-C. Lösung.	Diff. für 1°.	Theile H_2O auf 1 Thl. CaO.
13°	0,0012717	0,000005	785
19,5°	0,0012387	0,000003	806
23°	0,0012277		814

Frühere Bestimmungen ergaben:

1 : 778	1 : 780	1 : 730
bei 16° (DALTON)	bei 18° (BINEAU)	bei ? (WITTSTEIN).

(Ber. Chem. Ges. 7. 817.)

Boussingault, Studien über die *Umwandlung des Eisens in Stahl*. Aus den Resultaten seiner bereits früher (C.-Bl. 1874. 387) citirten Untersuchung leitet Vf. folgende Schlüsse ab. Ein sehr geringer Theil des Eisens geht in das Cämentirpulver über. Ausser Kohlenstoff werden sehr geringe Mengen Silicium und Phosphor aufgenommen. Der Schwefelgehalt wird sehr erniedrigt und der Cämentstahl enthält gewöhnlich nur noch Spuren dieses Metalloids. Der Mangangehalt erleidet nur eine sehr geringe Veränderung. Die besten Gussstahlsorten des Handels bestehen fast nur aus Eisen und Kohlenstoff; sie sind fast vollständig schwefel- und phosphorfrei und enthalten kaum $^1/_{1000}$ Silicium oder Mangan. (C. r. 78. 1458.)

A. Welkow, *Aluminium-Palladiumchlorür*. Dieses Salz entsteht durch Eindampfen eines Lösungsgemisches von Aluminiumchlorid u. Palladiumchlorür. Es bildet tiefbraune säulenförmige Krystalle des monoklinischen Systemes. Formel: $AlPdCl_5 + 10H_2O$ oder $Al_2Cl_6 + 2PdCl_2 + 20H_2O$. In Wasser und Alkohol leicht löslich; in wasserfreiem Aether zerfliesslich. (Ber. Chem. Ges. 7. 802.)

A. Welkow, *Beryllium-Palladiumchlorür*. Dieses entsteht durch Eindampfen einer Lösung von Berylliumpalladiumchlorid, wobei Chlor entweicht. Formel: $BeCl_2 + PdCl_2 + 6H_2O$. Es bildet tiefbraune tafelförmige Krystalle, welche sehr hygroskopisch sind, in trockner Luft aber verwittern; leicht löslich in Wasser und Alkohol, zerfliesslich in Aether.

Vf. berichtet ferner über Versuche zur Darstellung von *Beryllium-Wismuthjodid*, *Beryllium-Antimonjodid*, *Aluminium-Wismuthjodid* und *Aluminium Antimonjodid*. Er erhielt in allen Fällen wohlausgebildete Krystalle, die aber wegen ihrer grossen Hygroskopicität nicht näher untersucht werden konnten. (Ber. Chem. Ges. 7. 803.)

4. Organische Chemie.

Eug. Demole, Zur *Constitution des Nitrobutans*. Vf. hat das durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodisobutyl entstehende Nitrobutan als einen primären Nitrokörper erkannt, da derselbe, wie die entsprechenden Aethan-, Methan- und Propanverbindungen eine Nitrolsäure giebt. Letztere liefert mit Schwefelsäure Isobuttersäure, woraus folgt, dass das Nitrobutan noch ein Isobutylderivat ist. Es kommt ihm demnach die Constitutionsformel $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right\}CH.CH_2NO_2$ zu. (Ber. Chem. Ges. 7. 790.)

K. Helbing, Untersuchung eines *Benzolvorlaufes*. Vf. fand darin Amylen in verhältnissmässig grossen Mengen, Crotonylen in weniger bedeutender Menge und wenig Hexylen. (Ann. Chem. Pharm. 172. 281.)

C. Schorlemmer und R. S. Dale, Ueber das *Suberon*. Die Verbindung, welche durch Destillation von Korksäure mit Kalk entsteht, erhielt von BOUSSINGAULT die Formel $C_6H_{14}O$, welche TILLEY später bestätigte. Ersterer hielt sie für Suberylwasserstoff, weil sie durch Salpetersäure wieder zu Korksäure oxydirt wird; letzterer widerspricht dieser Ansicht, da bei der Oxydation ausserdem noch eine andere Säure entsteht. GERHARDT schlug die Formel $C_7H_{12}O$ vor und nannte den Körper Suberon; KEKULÉ endlich nimmt an, dass das Suberon das wahre Keton der Korksäure sei, und seine Bildung der des gewöhnlichen Acetons aus Essigsäure analog wäre: $2C_6H_{14}O_4 = 2CO_2 + 2H_2O + C_{14}H_{24}O_3$. Die Vff. gelangten durch ihre Analyse zu der Formel $C_7H_{12}O$. Sie beschreiben das Suberon als eine farblose, durchdringend wie Pfeffermünze riechende Flüssigkeit, welche bei 179—181° siedet (Quecksilberfaden ganz im Dampfe). Mit Salpetersäure oxydirt giebt es eine Säure von der Zusammen-

setzung der Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$, in grossen durchsichtigen Blättern (rhombisch). Diese bildet ein Silbersalz, $C_7H_{10}Ag_2O_4$, ein Bariumsalz, $C_7H_{10}BaO_4 + H_2O$ und ein Calciumsalz, $C_7H_{10}CaO_4$. Wie Arppe gezeigt hat, bildet sich bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure keine Pimelinsäure. Dagegen haben Hlasiwetz u. Grabowsky eine Säure von dieser Zusammensetzung aus der Camphersäure erhalten, und Kachler hat dieselbe vor Kurzem näher untersucht. Die Säure ist ganz bestimmt von der obigen Säure verschieden, denn sie gehört dem triklinen Systeme an, schmilzt erst bei 114° und unterscheidet sich auch durch ihre Salze. Die Vff. geben ihr vorläufig den Namen α-Pimelinsäure; die Bildung derselben aus Suberon ist genau analog der der Camphersäure aus Campher:

Suberon	$C_7H_{12}O$	Campher	$C_{10}H_{16}O$
α-Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$.

Die Constitution des Suberons muss daher der des Camphers sehr ähnlich sein. Aus verschiedenen Gründen erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Korksäure eine normale Verbindung ist. Nimmt man diese Vermuthung als richtig an, so lässt sich die Bildung des Suberons, sowie seine Constitution und Umwandlung in α-Pimelinsäure durch folgende Formeln erklären:

1. $$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CO.OH \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2-CO.OH \end{matrix} = CO_2 + H_2O + \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\rangle CO,$$

2. $$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}\rangle CO + 3O = \begin{matrix} CH_2-CH_2-CO.OH \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2-CO.OH \end{matrix}$$

(Ber. Chem. Ges. **7**. 806.)

A. Ladenburg, Zur *Constitution des Benzols*. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 331.)

A. Engelbrecht, Ueber *α-Parachlorsulphitoluol* und *Nitro-* und *Amidoparachlortoluole*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 796.)

E. A. Grete, Ueber *Metabromtoluol*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 795.)

A. W. Hofmann, Noch ein Wort über die *Entschwefelung des Phenylsenföles*. Die Methode von Weith lieferte dem Vf. immer nur unbedeutende Mengen (wenige Procente) Benzonitril, während der bei Weitem überwiegende Theil des Senföles entweder unverändert blieb oder anderweite Umwandlungen erfuhr. Aus einer neueren Mittheilung von W. geht übrigens hervor, dass auch dieser nur etwa $^1/_5$ derjenigen Menge Benzoësäure erhalten hat, welche der Theorie nach erhalten werden musste, wonach man wohl nicht mehr eigentlich von einem Hauptproducte der Reaction reden kann. Vf. theilt die näheren Umstände, unter denen er gearbeitet hat, und die Ausbeute, mit. Er bemerkt, dass die Entschwefelung selbst nach zwölfmaliger Destillation über frisches Kupfer nicht gelingen wollte. (Ber. Chem. Ges. **7**. 814.)

A. Behr und **W. A. van Dorp**, Ueber *Acenaphten* und *Naphtalsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 263; C.-Bl. 1873. 213.)

Fr. Frerichs, Ueber *Thihydrobenzoësäure*, *Dithiobenzoësäure* u. *Bromthihydrobenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 792.)

C. Liebermann, *Synthese der Anthrachinonsulphosäure*. Behr und van Dorp haben vor Kurzem (C.-Bl. 1874. 357) mitgetheilt, dass die β-Benzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Anthrachinon übergeht. Vf. hat seitdem eine noch einfachere Modification dieser Synthese gefunden, welche die Leichtigkeit zeigt, mit der die β-Benzoylbenzoësäure in Anthracenderivate übergeht. Erhitzt man β-Benzoylbenzoësäure einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure, bis Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist sie in Anthrachinonsulphosäure verwandelt. Die Reaction verläuft nach den beiden Gleichungen:

$$C_{14}H_{10}O_3 - H_2O = C_{14}H_8O_2 \text{ und}$$
$$C_{14}H_8O_2 + 2H_2SO_4 = C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2 + 2H_2O.$$

Das aus dieser Säure dargestellte Alizarin zeigte die bekannten Eigenschaften. — Wenn auch die Alizarinfabrication sich gewiss noch längere Zeit des Anthracens als Ausgangsmaterial bedienen wird, so dürfen die Techniker doch schon jetzt die Möglichkeit der *synthetischen Darstellung des Alizarins* auf anderen Wegen nicht aus den Augen verlieren. Eine solche Herstellung könnte z. B. ermöglicht werden, wenn es, was gar nicht undenkbar ist, gelingt, die Darstellungsmethoden des Benzylchlorides, des Benzyltoluoles und der Benzoylbenzoësäure praktisch so weit auszuarbeiten, dass technisch genügende Ausbeuten erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 805.)

H. Limpricht u. **F. Lorenz**, Ueber das *Metatoluidin*. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 177.)

v. Gorup-Besanez, Erklärung in Bezug auf R. Wagner's Berichtigung (C.-Bl. 1874. 405). (Ber. Chem. Ges. **7**. 809.)

H. Schiff, Ueber *Derivate des Phloretins.* 1. *Darstellung des Phloretins.* Nach den ursprünglich von Stas und von Roser angegebenen Methoden soll man Phlorizin mit sehr stark verdünnten Säuren längere Zeit kochen lassen. Nach Roser wird in dieser Weise 1 Grm. Phlorizin in vier Tagen vollständig zersetzt Ein sehr geübter Chemiker zeigte dem Vf. in letzterer Zeit eine grössere Menge stark gefärbten Phloretins, welches er nach wochenlangem Kochen mit sehr verdünnter Schwefels. erhalten hatte. Vf. giebt im Folgenden ein Verfahren, welches in wenigen Minuten zu einem völlig farblosen Phloretin gelangen lässt. Je 20 Grm. Phlorizin löst man in 140 Grm. fast kochenden Wassers, fügt 50 Grm. 20procentiger Schwefelsäure zu, welche vorher ebenfalls nahezu zum Kochen erhitzt worden und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach wenigen Minuten gesteht die Flüssigkeit zu einem völlig weissen Krystallbrei von Phloretin. Nach völligem Erkalten werden die einzelnen Portionen mittels der Filtrirpumpe auf einem grösseren Filter vereinigt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Umwandlung ist derart vollständig, dass die Mutterlauge von 100 Grm. Phlorizin beim Eindunsten nur etwa 1/4 Grm. gefärbten Phloretins gab. Diese rasche Umwandlung des Phlorizins eignet sich vortrefflich zu einem *Vorlesungsversuche.*

2. *Darstellung von Phloretinsäure und Phloroglucin.* Hlasiwetz, welcher zuerst (1855) die Spaltung des Phloretins durch kaustische Alkalien ausführte, lässt dasselbe mit einem grossen Ueberschusse an Kalilauge (200 C.-C. Lauge von 1,25 für je 15 Grm.) bis zur Breiconsistenz kochend eindampfen. Die Masse wird hierdurch ziemlich stark gefärbt und auch die von Hlasiwetz vorgeschriebene Verarbeitung der Masse ist etwas langwierig. Ausserdem führt das Eindampfen mit der stark concentrirten Kalilauge zur Bildung einer gewissen Menge von Paraoxybenzoësäure, welche bei den ersten Versuchen von Hlasiwetz ohne Zweifel in den Mutterlaugen blieb, und als damals unbekannt, übersehen werden musste. Das folgende Verfahren führt ziemlich rasch zu fast ungefärbten Producten in nahezu theoretischen Mengen. Je 20 Grm. Phloretin lässt man am Rückflusskühler mit 150 C.-C. Kalilauge von 1,20 etwa drei Stunden lang kochen. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in einen Litercylinder gegossen, in welchem sämmtliche andere Operationen ausgeführt werden. Man sättigt genau mit Schwefelsäure, fügt einen sehr geringen Ueberschuss an Natriumdicarbonat zu und zieht durch viermaliges Schütteln mit dem gleichen Volum Aether das Phloroglucin aus. Hierbei lässt man das reichlich abgeschiedene Kaliumsulphat in der Flüssigkeit. Ein grösserer Ueberschuss an Dicarbonat verhindert das vollständige Ausziehen des Phloroglucins. Man übersättigt dann mit Schwefelsäure und extrahirt wiederum viermal mit dem gleichen Volum Aether zur Trennung der Phloretinsäure. Das Phloroglucin wird so völlig rein erhalten, die Phloretinsäure enthält eine geringe Menge Phloroglucin. Bei relativ geringem Kaliverbrauche empfiehlt sich diese Verarbeitungsmethode namentlich durch den Umstand, dass sämmtliche Operationen in demselben Gefässe ausgeführt werden.

3. *Phloroglucid.* In einer Mittheilung über geschwefelte Gerbsäuren aus Phloroglucin (C.-Bl. 1873. 217) hat Vf. neben der Sulphotanninsäure aus Phloroglucin, $C_{12}H_{10}S_3O_{11}$, noch einer zweiten Sulphosäure erwähnt, deren Analyse der Formel $C_{24}H_{18}S_2O_{15}$ entspricht. Er hat dieselbe als ein Anhydrid der Sulphosäure des Phloroglucids, $C_{12}H_{10}O_5$, angesprochen, welches erste Anhydrid des Phloroglucins, $C_{16}H_6O_3$, zuerst (1865) von Hlasiwetz durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phloroglucin dargestellt wurde. Der directe Versuch hat nun gelehrt, dass Phloroglucid in der That sehr leicht durch Erwärmen von Phloroglucin mit Phosphoroxychlorid erhalten werden kann. Man erhitzt einige Stunden mit dem Oxychlorid, destillirt dann den Ueberschuss des letzteren ab und behandelt zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol u. wäscht zuletzt mit Aether, so lange dieser sich färbt. Man erhält sehr feine fettig anzufühlende Schuppen von der Zusammensetzung des Phloroglucids. Bei Behandlung mit Disulphurylsäure entsteht eine Sulphosäure, welche wahrscheinlich mit der früher erwähnten identisch ist.

4. *Triphloretid.* Zur Auffindung einer aromatischen Oxysäure, welche ähnlich der Gallussäure bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid ein der Gerbsäure analoges Anhydrid gäbe, hat Vf. früher die Salicylsäure mit diesem Reagens behandelt (C.-Bl. 1872. 103) und nun auch die Phloretinsäure einer gleichen Behandlung unterworfen. Bei 100° getrocknete Phloretinsäure löst sich bei etwa 60° leicht im Oxychlorid auf, es entwickelt sich viel Salzsäure, die Lösung färbt sich zuerst braungelb, wird dann wieder heller und gesteht nach etwa einer Stunde zu einer weissen gelatinösen Masse. Das überschüssige Oxychlorid kann in diesem Falle nicht abdestillirt werden, da hierbei Schwärzung eintritt; man muss es vielmehr durch absoluten Aether auswaschen. Man behandelt dann zur Reinigung zuerst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol, in welchen Flüssigkeiten die neue Verbindung kaum löslich ist, und löst endlich in kochendem Eisessig. Es ist dies das einzige Lösungsmittel, welches sich auffinden liess. Die Lösung setzt bei einigem Erkalten den grössten Theil des Gelösten in feinen weissen Blättchen ab, welche man durch Waschen mit Wasser und Alkohol von jeder Spur Essigsäure befreit. Bei der Analyse ergab die nur mit warmem Wasser behandelte Verbindung: 69,85 p. c. C und 5,9 H. Nach dem Auskochen mit Alkohol: 70,02 p. c. C und 5,8 H. Aus Eisessig krystallisirt: 70,06 p. c. C und 5,8 H. Es liegt

hiernach eine ungemengte Verbindung vor und sie entspricht einem Anhydrid von drei Mol. Phloretinsäure: $3C_9H_{10}O_3 - 2H_2O = C_{27}H_{26}O_7$ (berechnet: 70,1 p. c. C und 5,7 H). Beim Erwärmen mit kaustischem Kali wird Phloretinsäure zurückgebildet. Die Verbindung besitzt keine Gerbsäurereactionen; die Behandlung mit Acetanhydrid lieferte kein beständiges Acetylderivat. Man kann dieses (wahrscheinlich ätherartige) Anhydrid der Phloretinsäure als Triphloretid bezeichnen.

Auch verschiedene andere fette und aromatische Oxycarbonsäuren hat Vf. durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Gerbsäuren überzuführen gesucht. Einzelne erfolglose Versuche der Art hat er bereits früher (a. a. O.) erwähnt. *Chinasäure* verhält sich ähnlich der Weinsäure. Es entsteht ein amorphes sehr lösliches Anhydrid, welches mit kochendem Alkohol Chinasäureäther bildet. Eine aromatische Verbindung entsteht selbst bei längerer Einwirkung des Oxychlorids nicht. Hiernach sollte man für die Kohlenstoffbindung in der Chinasäure eher eine offene als eine geschlossene Kette annehmen. *Mekonsäure* entwickelt bei Behandlung mit dem Oxychlorid Kohlensäure u. bildet ein nicht näher untersuchtes Derivat der Komensäure. *Paraoxybenzoësäure* liefert eine dem Tetrasalicylid isomere Verbindung. *Citronensäure* ist die einzige Säure, welche bis jetzt ein Derivat mit Gerbsäureeigenschaften lieferte. Es ist dies indessen kein directer Abkömmling, sondern das Product einer tiefer gehenden Zersetzung. Wird Citronensäure mit dem Oxychlorid schwach erwärmt, so tritt sehr bald eine heftige Reaction ein und man erhält eine gefärbte Lösung. Hat man einen Theil des überschüssigen Oxychlorids abdestillirt, so kann man dann durch wasserfreien Aether eine gefärbte flockige Substanz abscheiden, welche man mehrmals in Wasser löst und durch Salzsäure ausfällt; hierbei schlägt sie den Farbstoff beständig mit sich nieder. Diese Substanz enthält 53,5 p. c. C und 2,9 H; sie nähert sich also der Digallussäure mit 52,2 p. c. C und 3,1 H. Die getrocknete Substanz löst sich langsam aber sehr reichlich in Wasser. Die Lösung besitzt alle Reactionen einer Gerbsäurelösung, nur wirkt sie weit weniger energisch auf Jodstärke. Das Aussehen der Substanz lud nicht zu deren näherer Untersuchung ein. Es wäre wohl möglich, dass hier ein Condensationsproduct des Acetons das Zwischenglied bildete. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 356.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

X. Ducloux, Ueber ein *neues Mineral* aus der Provinz Lerida. Dasselbe bildet eine dichte Masse von gelber bis dunkel graugrüner Farbe und einer zwischen Arragonit und Flussspath liegenden Härte. Spec. Gew. 3,55—3,66. Es besteht aus 39,50 Kupferoxyd, 21,00 Kohlensäure, 1,18 Silberoxyd, 42,00 Antimonsäure. Vf. giebt dem Minerale den Namen *Rivolit* und drückt seine Zusammensetzung durch die Formel $Sb_2O_5 + 4[(Cu,Ag_2)CO_3]$ aus. (C. r. **78**. 1471.)

A. Gérardin, *Prüfung des Wassers artesischer Brunnen auf Sauerstoff*. Vf. hat das Wasser des artesischen Brunnens von Grenelle und noch 4 anderer Brunnen von St. Denis mit hydroschwefligsaurem Natron auf Sauerstoff geprüft und dieselben gänzlich frei davon gefunden. (C. r. **78**. 1704.)

K. Helbing, Untersuchung eines *neuen Erdharzes*. Dasselbe wurde von Gümbel in einem Steinbruche bei Enzenau zwischen Tölz und Heilbrunn innerhalb der Voralpen aufgefunden. Vf. schied es durch Behandlung mit Aether und Alkohol in drei Bestandtheile. Der in Aether und Alkohol unlösliche Theil zeigte die Zusammensetzung $C_{40}H_{62}$; derselbe könnte aus einem Terpen, $C_{40}H_{64}$, durch Austritt von 2 H entstanden sein. Der in Aether lösliche, in Alkohol unlösliche Theil ergab bei der Analyse die Formel $C_{40}N_{62}O_2$, wonach man sich den Körper als aus dem vorigen Kohlenwasserstoffe durch Eintritt von 2 OH an Stelle von 2 H entstanden denken kann. Der in heissem Alkohol und in Aether lösliche Theil endlich erwies sich als nach der Formel $C_{40}H_{60}O_2$ zusammengesetzt, und man kann annehmen, dass er aus dem vorhergehenden durch Eintritt von O für 2 H entstanden ist. Diese drei Bestandtheile des Harzes verhalten sich gegen Reagentien sehr ähnlich. Beim Behandeln mit schmelzendem Kali wird nur der in Aether und heissem Alkohol lösliche Theil angegriffen; die beiden anderen schwimmen als zähe braune Masse auf dem Kali und zersetzen sich unter Abgabe aromatisch riechender Dämpfe. Conc. Schwefelsäure löst die drei Körper beim Erwärmen zu braun gefärbten Flüssigkeiten. Ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt auf keinen derselben merklich ein; conc. Salpetersäure greift dieselben in der Kälte sehr wenig an, beim Erwärmen im Wasserbade werden sie in rothe klare Flüssigkeiten übergeführt, beim Erkalten derselben fällt ein Theil, auf Zusatz von Wasser fast die Gesammtmenge der entstandenen Verbindungen aus; dieselben sind amorphe gelbe Massen, die Stickstoff enthalten, also wahrscheinlich hauptsächlich aus Nitroverbindungen bestehen. Ihre Menge war zu gering, um sie näher untersuchen zu können.

Das hier besprochene Harz stimmt hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften mit keinem der bisher untersuchten überein. Am ähnlichsten verhält es sich dem von Johnston analysirten Harze von Settling Stones in Northumberland. Johnston

fand bei der Analyse Zahlen, aus denen er die Formel $C_{40}H_{66}O_2$ ableitete; doch spricht er gleichzeitig die Ansicht aus, dass das Harz vielleicht sauerstofffrei sei und einen Kohlenwasserstoff C_4H_6 enthalte. Da aber dasselbe nach Johnston's Angabe schwer löslich in Alkohol und Aether war, so scheint es jedenfalls auch ein Gemenge verschiedener Verbindungen gewesen zu sein. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 297.)

8. Technische Chemie.

Serlo und **Stölzel**, *Bergbau u. Hüttenwesen auf der Wiener Weltausstellung.* (Ztschr. f. B.-, Hütten- und Salinenw. **22**. 17.)

Karten, Bilder und dergl. mit einer *unlöslichen Leimschicht* zu überziehen. Um Karten, Bilder u. dergl. gegen Staub und Beschmutzung zu schützen, nimmt man eine warme Leimlösung von solcher Stärke, dass sie beim Erkalten eine stehende Gallerte bildet und mischt zu etwa einem Liter derselben 7,5 Grm. Ochsengalle. Von dieser Flüssigkeit giesst man etwas auf eine Glasplatte, so dass auf derselben ein ganz dünner gleichmässiger Ueberzug entsteht. Nachdem dieser Ueberzug zu einer Gallerte erstarrt ist, legt man die mit demselben versehene Glasplatte in eine Lösung von essigsaurer Thonerde, wobei der Leim Thonerde aufnimmt und dadurch unlöslich wird. Die Lösung von essigsaurer Thonerde bereitet man durch Auflösen von 30 Grm. essigsauren Bleioxydes und 30 Grm. Alaun in 0,55 Lit. Wasser und Absetzenlassen des entstehenden schwefelsauren Bleioxydes. Die Glasplatte bleibt in dieser Lösung 2—3 Stdn. lang liegen, worauf man sie herausnimmt u. durch Einlegen in Wasser und Spülen mit demselben von allem anhängenden Thonerdesalze befreit. Der auf der Glasplatte vorhandene Ueberzug von unlöslichem Leim wird nun mit einer dünnen Schicht einer schwächeren Leimlösung überzogen, und auf diese dann das zu überziehende, vorher gleichmässig schwach angefeuchtete Papierblatt, auf welchem das Bild etc. sich befindet, mit der Bildfläche aufgelegt, indem man es durch sanftes Reiben allenthalben glatt auf der Leimschicht ausbreitet. Die Rückseite des Bildes kann man dann ebenfalls mit einer Leimschicht überziehen und diese auch durch Behandlung mit essigsaurer Thonerde unlöslich machen, wodurch bewirkt wird, dass es nachher, wenn es auch nicht mit einem Rahmen versehen wird, glatt und eben bleibt. Man legt die Glasplatte nun 2—3 Tage lang in einen warmen Raum, bis der Leim vollkommen trocken geworden ist, worauf man denselben rings um das Bild mit einem scharfen Messer durchschneidet und dann das Bild von der Glasplatte abnimmt. Die Leimschicht, welche man zuerst auf der Glasplatte anbringt und die nachher das Bild bedeckt, kann auch gefärbt werden. Sie wird zu diesem Zwecke, nachdem sie mit essigsaurer Thonerde behandelt und mit Wasser gespült ist, in ein geeignetes Färbebad (Cochenille- oder Rothholzabkochung für Roth, Indigocarminauflösung für Blau etc.) gelegt, bis die verlangte Nuance entstanden ist. (Pharm. C.-H. **15**. 195.)

J. J. Hess, Ein *neues Klebmittel.* An Weisse und Haltbarkeit noch das arabische Gummi übertreffend, beschreibt Vf. ein solches folgendermaassen. Man bringt Milch durch Essigsäure zum Gerinnen und löst den mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag von Caseïn in kalt gesättigter Boraxlösung auf und erhält auf diese Weise eine klare Flüssigkeit von dicklicher Consistenz, welche sich durch eine grosse Klebekraft und hohen Glanz nach dem Trocknen auszeichnet. Dieses Klebemittel ist Galanteriearbeitern, Kunsttischlern und Malern bestens zu empfehlen. (Pharm. C.-H. **15**. 199.)

C. Puscher, *Wetterfeste Zinkanstriche.* Bekanntlich haftet Oelfarbe schlecht auf Zinkblech und schützt dasselbe nicht vor der Oxydation. Das Bedürfniss nach einem in Wind und Wetter haltbaren Anstriche des Zinkbleches ist aber oft schon aus ästhetischen Rücksichten wünschenswerth, wenn, wie z. B. bei monumentalen Gebäuden, die Gestalt des Daches eine Eindeckung mit Zink wünschenswerth macht und das hellgraue glänzende Metall nicht zu dem Gesammtbilde passt. Vf. hat sich längere Zeit mit dem Gegenstande beschäftigt und ist es demselben gelungen, ein äusserst einfaches Verfahren zu finden, welches einen sehr haltbaren, verschieden gefärbten Anstrich auf Zinkblech auszuführen ermöglicht. Dasselbe beruht auf der Anwendung des basisch-essigs. Bleioxydes. Einer Lösung des Salzes kann man z. B. Eisenoxyd (Caput mortuum) zusetzen, so dass man einen sehr angenehm wirkenden braunrothen Anstrich erhält. Ein solcher ist auf den 5 Kuppeln der Nürnberger Synagoge, von Baurath Wolff erbaut, angewendet worden, und hat sich bis jetzt nach länger als Jahresfrist zur grössten Zufriedenheit bewährt. Durch Zusatz anderer Farbstoffe kann man hellere, dunklere und graue Farben hervorbringen, auch gelbliche Nuancen erzielen, und damit Anstriche für in Zinkguss ausgeführte Architekturen erhalten, um ihnen das Ansehen von Steinhauerarbeit zu geben. (Pharm. C.-H. **15**. 194.)

Untersuchungen über die Lösungen,

von

BERTHELOT.

(Schluss.)

Dieselben Deductionen sind in umgekehrtem Sinne anwendbar auf die Lösungen eines jeden wasserfreien Salzes, welches bei der gewöhnlichen Temperatur t Wärme entwickelt, in einer grossen Menge Wasser. Denn diese Wärmeentwickelung nimmt zu, wenn $T > t$, und nimmt ab, wenn $T < t$, sie wird gleich Null für $T = t - \frac{Q_t}{C - K}$. Darunter tritt Wärmeabsorption ein. Diese Consequenzen lassen sich für verschiedene Salze verificiren, doch nicht so allgemein, wie für die vorhergehenden, weil die für die Umkehrung des Zeichens durch die Rechnung sich ergebende Temperatur nicht selten unter den Gefrierpunkt fällt.

Krystallisation, *Präcipitation*. Hier gelten dieselben Schlussfolgerungen, aber in umgekehrtem Sinne, für die Abscheidung eines wasserfreien (oder wenig Wasser enthaltenden) Salzes aus einer Lösung durch Krystallisation, Coagulation oder Präcipitation, wenn die Menge des gelösten Salzes vor der Abscheidung wenig beträchtlich war. Denn die Relation $U - V < 0$ findet sich im Allgemeinen unter diesen Umständen verificirt. Man kann sie übrigens aus der Formel (4) herleiten. Sei $m + 1$ Aeq. eines Salzes gelöst in n $(m + 1)$ H_2O_2, so hat man bei der Abscheidung von 1 Aeq. Salz in festem Zustande die Gleichung

$$U - V = -\frac{(C + a)n}{n + b}. \tag{10}$$

Vf. wird zur Stütze dieser Schlussfolgerung, d. h. für die Umkehrung des thermischen Zeichens der Reaction, Versuchsresultate beibringen (schwefelsaurer Kalk, schwefelsaures Strontian u. s. w.)

Verdünnung. Man kommt ferner zu denselben allgemeinen Schlussfolgerungen aus der Formel (6) für die Verdünnung einer Salzlösung, wenn $K - K_1 > 0$, eine Relation, die sehr allgemein statt hat. Denn die bei der gewöhnlichen Temperatur absorbirte Wärmemenge, Q_t, nimmt in dem Maasse ab, wie die Temperatur steigt, und wird Null für

$$T - t = \frac{Q_t}{K - K_1}, \tag{11}$$

worüber hinaus Wärmeentwickelung eintritt.

Der Werth $T - t$ ist im Allgemeinen um so grösser, als der Werth $K - K_1$ kleiner ist, d. h. je verdünnter die anfängliche Lösung ist. Umgekehrt, wenn bei der Auflösung Wärmeentwickelung stattfindet, so wird der Werth kleiner und zuletzt Null für eine geeignete Erniedrigung der Temperatur.

Nach diesen Entwickelungen ist weder die Lösung eines wasserfreien Salzes in einer grossen Menge Wasser, noch die Verdünnung concentrirter Salzlösungen, noch die Abscheidung eines wasserfreien Salzes aus der verdünnten Lösung, sei es durch Krystallisation oder Fällung, im Princip durch den absoluten Werth und ebensowenig durch das Zeichen der Wärmetönung charakterisirt, da sowohl dieser Werth als auch das Zeichen desselben immer von der Temperatur, bei welcher man arbeitet, abhängt. Die Auflösung, die Verdünnung und die Abscheidung durch Krystallisation oder Fällung von wasserfreiem Salz sind im Gegentheile durch die Relation der spec. Wärmen charakterisirt, eine Relation, welche sowohl für diejenigen Salze, die beim Auflösen Wärme entwickeln, als auch für die, welche Wärme absorbiren, in gleicher Weise Gültigkeit hat. Sie ist derjenigen Relation, welche die Schmelzung charakteri-

sirt, genau entgegengesetzt. Denn die spec. Wärme eines geschmolzenen Körpers ist immer grösser als die des festen Körpers, während die spec. Wärme eines gelösten Systems, bestehend aus Wasser und einem wasserfreien Salze, fast immer kleiner als die des Anfangssystems ist. Die innere Arbeit, welche die Wärme zu leisten hat, um eine gegebene Temperaturveränderung hervorzubringen, trägt demnach in diesen beiden Fällen einen durchaus verschiedenen und in gewisser Weise entgegengesetzten Charakter.

Es handelt sich nun darum, diese theoretischen Entwickelungen durch Versuche mit Lösungen, Krystallisationen, Präcipitationen, Verdünnungen zu verificiren.

1. *Lösung.* Im Allgemeinen entwickelt oder absorbirt jedes wasserfreie Salz bei seiner Lösung in einer grossen Menge Wasser Wärme, je nach der Temperatur, bei der man arbeitet. Vf. hat zuvörderst die Umkehrung des thermischen Zeichens zu bewahrheiten gesucht für solche Körper, bei denen diese Umkehrung innerhalb der Temperaturgrenzen eintritt, bei welchen man gewohnt ist, die calorimetrischen Versuche auszuführen. Ein solcher Körper ist das wasserfreie schwefels. Natron. Vf. fand, dass ein Gewichtstheil dieses Salzes in 50 Gewichtstheilen Wasser, bei $+21{,}5^0$ gelöst, Wärme entwickelt, und zwar

$$SO_4Na\ (71\ \text{Grm.}) + 200\ H_2O_2\ (3600\ \text{Grm.}): +0{,}390\ \text{Cal.}$$

Berechnen wir hieraus die Temperatur, bei welcher dieser Körper sich ohne Wärmeentwickelung auflösen muss. Da die spec. Atomwärme des festen Salzes $\frac{16{,}5}{1000}$ ist, so ist die des Anfangssystems $\frac{3600 + 16{,}5}{1000} = 3{,}6165$. Zur Berechnung der spec. Wärme des Endsystemes stehen drei Angaben zur Verfügung: nach den empirischen Formeln von Schüller ist die spec. Atomwärme, da die spec. Wärme der obigen Lösung $= 0{,}9835$ ist, $= 3{,}611$; nach Marignac ist die spec. Wärme der Lösung 0,9805, also die spec. Atomwärme 3,5995; endlich nach Thomsen sind die Zahlen für die spec. Wärme der Lösungen des schwefels. Natrons beträchtlich kleiner als die vorhergehenden; sie liefern durch Interpolation die Werthe 0,976 und 3,583. Man hat daher für den Werth der Function $U - V$ und für die Umkehrungstemperatur T:

$$\text{nach Schüller:}\quad \frac{1}{1000}\,5{,}5\,(T - t)\quad T = -51^0$$

$$\text{nach Marignac:}\quad \frac{1}{1000}\,17\,(T - t)\quad T = -1{,}4^0$$

$$\text{nach Thomsen:}\quad \frac{1}{1000}\,33{,}5\,(T - t)\quad T = +9{,}9^0.$$

Nach der ersten Gleichung würde die Umkehrungstemperatur nicht erreichbar sein, denn sie liegt weit unterhalb des Gefrierpunktes. Allein nach den beiden anderen Gleichungen darf man hoffen, sie zu erreichen. Vf. hat drei Versuche gemacht, den einen bei $+3{,}0^0$, den anderen bei $+3{,}9^0$ und den letzten bei $+2{,}5^0$. Er wandte 500 Grm. Wasser innerhalb eines ganz in Eis gesetzten Calorimeters an; das Thermometer gab noch 50^0 an. Alle drei Versuche haben eine geringe Wärmeabsorption ergeben. Die beiden letzten, welche mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wurden, ergaben für die bei der Auflösung von 1 Aeq. Salz gleich 71 Grm. absorbirte Wärmemenge:

1. Versuch bei $3{,}9^0$: $-0{,}073$ (10,465 Grm. Salz $+500$ Grm. Wasser)
2. „ „ $2{,}5^0$: $-0{,}117$ (12,340 „ „ $+500$ „ „

Daraus folgt für $SO_4Na + 200H_2O_2$ im Mittel: $-0{,}095$, wobei die Fehlergrenze nahezu $\pm 0{,}040$ ist.

Vf. schliesst aus diesen Beobachtungen, dass die Verdünnung des wasserfreien

schwefelsauren Natrons in seinem 50fachen Gewichte Wasser bei $+3^0$ Wärme absorbirt, während sie bei $+21{,}5^0$ Wärme entwickelt.

Der Werth von $U-V$ für 1^0 aus diesen Zahlen berechnet würde $\frac{26{,}3}{1000}$ sein, ein mittlerer Werth zwischen denen von THOMSEN und MARIGNAC. Die Umkehrungstemperatur, bei welcher weder Absorption noch Entwickelung von Wärme stattfindet, würde ungefähr $= +7^0$ sein.

Diese Zahlenwerthe sind viel zu schwer zu bestimmen, als dass Vf. für ihre absolute Genauigkeit garantiren könnte; allein er sieht sie für hinreichend beweisfähig an.

Noch mit einem anderen Salze hat Vf. Versuche angestellt, nämlich mit krystallisirtem kohlensauren Kali, CO_3K, $1^1/_2HO$. Obwohl dieses Salz Wasser enthält, ergiebt doch die Rechnung, dass die Lösung bald mit Wärmeabsorption, bald mit Wärmeentwickelung stattfinden muss und zwar innerhalb solcher Temperaturgrenzen, die sich durch den Versuch erreichen lassen. Allein sein Verhalten ist dem des schwefelsauren Natrons entgegengesetzt, denn bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich unter Wärmeabsorption. Vf. fand bei $17{,}6^0$ für die Auflösung von 1 Thl. Salz in 40 Thln. Wasser

$$CO_3K,\ 1^1/_2HO + 180H_2O_2 \text{ absorbiren } -0{,}122.$$

Dieser Werth ist so niedrig, dass man hoffen darf, durch angemessene Erhöhung der Anfangstemperatur sein Zeichen umzukehren. Der Vf. hat 4 Versuche bei 32^0 ausgeführt; den einen mit 500 Grm. Wasser und 11,9 Grm. Salz, den zweiten mit 13 Grm. Salz, den dritten mit 25,3 Grm. Salz und den vierten mit 26 Grm. Salz und einer Lösung, welche schon 13 Grm. Salz enthielt. Diese Versuche haben sämmtlich eine geringe Wärmemenge dargethan. Die Versuche mit 13 Grm. u. 11,9 Grm. ergaben $+0{,}100$ und $0{,}140$. Da sich hieraus für die Temperatur von 32^0 der Mittelwerth $+0{,}120$ ergiebt, so muss der Nullpunkt der Reaction bei etwa 25^0 liegen.

Vf. hat ferner die Auflösung des Chlornatriums bei 86^0 studirt. Die Messung der entwickelten Wärmemenge ist sehr schwierig und Vf. möchte höchstens das Zeichen und die Kleinheit des Werthes garantiren. Er fand nämlich für $NaCl + 15H_2O_2$ ungefähr $-0{,}090$.

Die durch Auflösung von Chlornatrium bei gewöhnlicher Temperatur (15^0) absorbirte Wärmemenge ist beinahe 9 Mal so gross, nämlich etwa $-0{,}800$. Die Veränderung von $U-V$ kann abgeleitet werden aus den von MARIGNAC, THOMSEN und WINKELMANN ausgeführten Messungen der spec. Wärmen der Kochsalzlösungen; diese Messungen weichen ungefähr um $\frac{1}{100}$ von einander ab, eine Differenz, die an sich sehr unbedeutend, aber für die Messung von $U-V$ sehr bedeutend ist. Nach den Mittelzahlen dieser Autoren kann man $U-V = 8(T-t)$ setzen, was zwischen 15^0 u. 86^0: $+0{,}640$ und für 86^0: $-0{,}160$ (anstatt $-0{,}90$) giebt. Man kann wohl diese Uebereinstimmung für hinreichend ansehen. Vf. fügt hinzu, dass die Abnahme der Lösungswärme des Kochsalzes mit der Temperatur schon durch die Versuche von WINKELMANN, die bis 50^0 gehen, angezeigt ist. Obwohl die Lösung des Chlornatriums noch bei 86^0 mit Wärmeabsorption verbunden ist, so ist diese doch hier schon so gering, dass man annehmen darf, sie werde in der Nähe von 100^0 gleich Null sein.

Aehnliche Rechnungen zeigen, dass die Auflösung fast aller wasserfreien Salze in einer grossen Menge Wasser mit Wärmeentwickelung stattfinden wird, wenn man bei genügend hoher Temperatur arbeitet, aber meist bei Temperaturen, die über 100^0 liegen, z. B.

KCl	gelöst in	$100H_2O_2$	muss eine	Wärmetönung	gleich	Null	geben	bei	130^0
NO_6Na	„	„	„	„	„	„	„	„	160^0
NO_6K	„	„	$200H_2O_2$	„	„	„	„	„	200^0.

Letzterer ist einer der höchsten Werthe, welchen die Rechnung ergeben hat.

Man darf nicht glauben, dass es sich hier um fictive und nicht realisirbare Erscheinungen handelt. Ein Salz, wie z. B. Chlorkalium oder salpeters. Natron, bei 130^0, 160^0 und 200^0 zu lösen, ist eine sehr leichte Operation, wenn man nur das Sieden des Wassers durch starken Druck verhindert. Man führt in der Chemie in geschlossenen Röhren jetzt sehr häufig Versuche dieser Art bis 300 und 400^0 aus, aber die Messung der Wärme, welche unter diesen Umständen entwickelt wird, erscheint unausführbar; hierdurch steigt der Werth derjenigen Versuche, welche zwischen 0^0 und 30^0 ausgeführt werden konnten und vollständig mit der Theorie übereinstimmende Resultate ergaben. Vf. wird später dazu noch weitere Beispiele beibringen. (C. r. 78. 1722.)

Studien über Blut,

von

Heinr. Struve.

Vf. hat auf Grund früherer Beobachtungen, über die in einer kurzen Notiz seiner Zeit (C.-Bl. 1873. 650) berichtet worden ist, seine Studien über das Blut fortgesetzt und theilt darüber Folgendes mit. Zuerst gedenkt er einer Erscheinung, die gleichsam den Ausgangspunkt aller dieser Untersuchungen bildet, nämlich der *Einwirkung des metallischen Zinks auf Wasser*. Schüttelt man Zink mit Wasser, einerlei ob bei Zutritt der Luft oder nicht, so bilden sich im Wasser immer Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, die beim ferneren Zusammensein des Zinks mit dem Wasser nicht verschwinden, wenngleich das Wasser zum Theil verdampft und das Zink in Oxyd verwandelt ist. Im rückständigen Wasser sind immer Spuren von Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Da nun bekannt war, dass das Wasserstoffsuperoxyd durch den Blutfarbstoff augenblicklich zersetzt wird, so war es von Bedeutung, eine Blutlösung einer solchen Quelle von beständig entstehendem und zerfallendem Wasserstoffsuperoxyd auszusetzen, und dieses hoffte Vf. am besten und am einfachsten in der Weise zu erreichen, dass er verdünnte Blutlösungen mit metallischem Zink in unmittelbare Berührung brachte. Bei Anstellung derartiger Versuche stellte sich gleich die eigenthümliche Erscheinung heraus, dass sich eine jede verdünnte Blutlösung bald nach dem Zusammenkommen mit Zink zu trüben anfing und zwar zuerst um die hinzugegebenen Zinkstücke herum. Nach und nach nimmt die Trübung zu, und lässt man die Blutlösung mit dem Zink während einiger Stunden oder Tage in Berührung, wobei von Zeit zu Zeit die Lösung umgeschüttelt werden muss, so ist das Endresultat, dass der Blutfarbstoff und das Blutalbumin ausgeschieden werden und zwar so vollständig, dass in der wasserhellen Lösung weder die Gegenwart des Blutalbumins, noch die des Farbstoffes durch irgend eine der verschiedenen Reactionen nachzuweisen ist. Die Ausfällung dieser beiden Substanzen ist vollständig, so dass in der vom Zink und vom Niederschlage abfiltrirten schwach alkalischen Lösung ausser verschiedenen unorganischen Salzen, wie denen der Phosphors., Schwefelsäure und des Chlors mit Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, noch kleine Antheile von Zinkoxyd und Spuren von verschiedenen organischen Substanzen nachzuweisen sind. Aus der Zahl der organischen Substanzen erwähnt Vf. hier nur die Leimsubstanz, die einen beständigen Bestandtheil eines jeden Blutes ausmacht.

Nach Feststellung dieser eigenthümlichen Thatsache wirft sich selbstverständlich

gleich die Frage auf, wie man diese Reaction des metallischen Zinks auf verdünnte Blutlösungen zu erklären habe. In Berücksichtigung der Eigenschaft, dass ein jedes Blut eine mehr oder weniger starke alkalische Reaction besitzt, und dass ausserdem in jedem Blute Kohlensäure und Sauerstoff mit grosser Kraft zurückgehalten werden, liess sich eine mögliche Erklärung derartig aufstellen, dass das Zink in der Blutlösung nach und nach auf Kosten des Sauerstoffes eine Oxydation erleidet, und dass das so gebildete Zinkoxyd sich mit der Kohlensäure verbinden könnte. Alsdann sollten durch diese Entziehung des Sauerstoffes und der Kohlensäure aus dem Blute der Blutfarbstoff und das Blutalbumin, beraubt der erforderlichen Auflösungsmittel, sich niederschlagen. Unter dieser Voraussetzung müsste in ganz gleicher Weise wie das metallische Zink, vielleicht sogar noch rascher das Zinkoxyd wirken. Und in der That, der unmittelbare Versuch bestätigte vollständig diese Annahme.

Nichtsdestoweniger giebt Vf. bei diesen Versuchen der Anwendung von metallischem Zink in Form kleiner Platten unbedingt den Vorzug, indem so der Versuch netter, bestimmter ausgeführt werden kann. Ausserdem kann man noch nach erfolgter Reaction die einzelnen Zinkstreifen aus der Flüssigkeit herausnehmen, mit Wasser abspülen und kann überzeugt sein, in der farblosen Lösung nicht mehr Zinkoxyd in Auflösung zu haben, als zur Ausfällung erforderlich war, während der Niederschlag nach dem Sammeln auf einem Filter und nach gehörigem Auswaschen durchaus frei von allen Zinkbeimengungen sein muss. Wendet man dagegen zur Reaction Zinkoxyd an, so muss der Niederschlag immer mehr oder weniger Zinkoxyd beigemischt enthalten, das später schwer zu entfernen ist und den Versuch complicirter macht.

Die Zeit, in welcher die Einwirkung des Zinks auf den Blutfarbstoff und das Blutalbumin erfolgt und später als beendigt anzusehen ist, hängt durchaus von der Concentration der Blutlösung ab. Nach den bisherigen Erfahrungen hat sich festgestellt, dass verdünntere Lösungen rascher entfärbt werden; doch im Grade der Verdünnung giebt es auch Grenzen. Ferner, je weniger Serum der Blutlösung beigemengt, desto rascher erfolgt die Ausscheidung, was wohl in dem grösseren Alkaligehalte des Serums den Grund haben mag.

Die Frische des Blutes scheint von keiner Bedeutung zu sein, denn sowohl mit ganz frischem, als auch mit altem Blute und mit solchem, das vor Jahr und Tag unter der Luftpumpe abgedampft worden war, hat Vf. experimentirt, ohne besondere Unterschiede feststellen zu können. Doch hierüber müssen noch neue Reihen von Versuchen ausgeführt werden. Ein Gleiches gilt in Bezug der Farbe des Niederschlages, die vom schönsten Roth bis zum dunkelsten Violet wechseln kann, ohne dass man bis jetzt bestimmen konnte, wovon dieser Farbenton abhängig ist.

Betrachtet man den Niederschlag unter dem Mikroskope, so zeigt er, je nach dem zum Versuche benutzten Blute, morphologische Verschiedenheiten. Hatte man altes Blut zum Versuche benutzt, solches, in dem keine Blutkörperchen mehr mit Hülfe des Mikroskopes zu entdecken waren, so erscheint der Niederschlag durchaus amorph. Hatte man dagegen zum Versuche so frisches Blut genommen, dass man in demselben die Form der Blutkörperchen nicht allein erkennen, sondern auch bestimmen konnte, so findet man die äussere Form dieser Blutkörperchen im Niederschlage vollständig erhalten, nur grösser, gleichsam die äusseren Hüllen der früheren Blutkörperchen. Diese Formen erhalten sich mit vieler Schärfe während vieler Monate, nur ist dazu unumgängliche Bedingung, dass der Niederschlag mit dem Zink in beständiger Berührung bleibt. In Versuchen, die augenblicklich bei dem Vf. schon über Jahr und Tag stehen, kann er noch auf das Bestimmteste nachweisen, ob zum Versuche Blut von Säugethieren oder von Vögeln benutzt worden war.

Lässt man den durch Zink erhaltenen Blutniederschlag fernerhin unter Wasser mit dem Metalle in Berührung, so stellt sich nach und nach vom Zink aus eine Gasentwickelung ein, die schliesslich, freilich nach Monaten erst, aufhört. Diese Versuche wurden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur angestellt, die zwischen +17 bis

+27°C. wechselte. Es lässt sich vermuthen, dass bei beständiger höherer Temperatur diese Zersetzung rascher erfolgen würde. Nach und nach hört aber die Gasentwickelung auf, es tritt vollständige Ruhe ein und die früher wasserhelle Flüssigkeit ist trübe geworden und besitzt einen eigenthümlichen, aber nicht faulen Geruch. Der ursprünglich rothe Niederschlag hat dabei erst eine rothbraune und später eine dunkelbraune Farbe angenommen und zeichnet sich durch eine grössere Unlöslichkeit in Alkalien aus. Am wichtigsten ist aber zu bemerken, dass dieser Niederschlag dann keine Häminkrystalle mehr giebt, ein Zeichen, dass der Blutfarbstoff eine tief eingreifende Zersetzung erlitten hatte.

Kehren wir aber zu dem aus frischem Blute durch Zink erhaltenen Niederschlage zurück, so muss zuerst erwähnt werden, dass derselbe nach dem Auswaschen und Trocknen eine dunkle Masse bildet, die bei höherer Temperatur verbrennt unter Hinterlassung einer Kohle, die schwer zu einer Asche, in der man Phosphorsäure, Kieselsäure und Eisenoxyd nachweisen konnte, verbrennt. Auf die anderen Eigenschaften dieses Niederschlages geht Vf. nicht umständlicher ein, da dieselben von keiner Bedeutung hier sind.

Wichtiger ist, zur Entstehung dieses Niederschlages zurückzukehren. In dieser Hinsicht nahm man an, dass durch eine Oxydation des Zinks durch das gebildete Zinkoxyd den Blutsubstanzen in der Kohlensäure das erforderliche Lösungsmittel entzogen würde. Hiergegen spricht aber die Thatsache, dass es einerlei ist, ob Zink auf frische oder auf alte verdünnte Blutlösungen einwirkt. Selbst unter der Luftpumpe ausgetrocknetes Blut verhält sich ebenso, und in einer solchen Blutlösung dürfte man doch keinen Gehalt an Kohlensäure anzunehmen haben.

Diese Thatsachen sprechen gewiss zu Ungunsten der Annahme des Vfs., aber nichts destoweniger musste die endgültige Entscheidung vom unmittelbaren Versuche abhängig gemacht werden. Es musste nämlich der Blutniederschlag, mit Kohlensäure behandelt, sich wieder auflösen, und in der That, der unmittelbare Versuch führte zu dem überraschenden Resultate einer *Reconstitution der früheren Blutlösung*. Dieser Versuch ist überraschend schön und dabei so einfach anzustellen. Man hat nämlich nur nöthig, durch die mit metallischem Zink ausgefällte Lösung, nach Herausnahme der Zinkstücke, einen Strom von Kohlensäure zu leiten, und unverzüglich löst sich der ganze Niederschlag fast vollständig wieder auf, so dass man wieder die frühere Blutlösung erhält. Noch interessanter ist es aber, wenn man erst den Blutniederschlag auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen hat und dann das Filter mit Wasser anfüllt und unmittelbar durch dieses Wasser einen langsamen Strom von Kohlensäure streichen lässt. In wenigen Augenblicken hat man auf dem Filter eine neue Blutlösung, die, wenn nicht vollständig klar, durch ein frisches Filter abfiltrirt werden kann. Diese regenerirten Blutlösungen verhalten sich vor dem Spectralapparate durchaus wie die gewöhnlichen Blutlösungen, indem sie nämlich entweder die Absorptionsstreifen des Sauerstoffhämoglobins, oder die des Methämoglobins nach W. Preyer (Die Blutkrystalle, Jena 1871) geben.

Für das Auftreten des einen oder des anderen Spectrums hat Vf. noch keine endgültige Erklärung, so dass er, ohne sich auf weitere Hypothesen einzulassen, nur das Factum aufgeführt haben will.

Ueber die Eigenschaften dieser neuen Blutlösung giebt Vf. Folgendes an. Frisch filtrirt, ist sie vollkommen klar, allein schon nach einiger Zeit stellt sich in den meisten Fällen eine schwache Trübung ein und zwar von der Oberfläche aus. Auf diese einfache Erscheinung hin behandelte er die ganz frische kohlensaure Blutlösung — eine andere Bezeichnung dieser Lösung vermag er noch nicht in Vorschlag zu bringen — mit einem Strome atmosphärischer Luft, den er langsam durch die Auflösung hindurchstreichen liess, um so das zu starke Schäumen dieser Blutlösungen zu vermeiden. Bei diesem Durchleiten von Luft zeigt sich, dass sich die Lösung nach einiger Zeit zu trüben anfängt, später stellt sich ein Niederschlag ein, der nach

und nach so zunehmen kann, dass die Flüssigkeit vollständig farblos abfiltrirt werden kann. Der auf dem Filter gesammelte blutfarbige Niederschlag lässt sich durch Behandlung mit Wasser und Kohlensäure wieder in Auflösung überführen, und leitet man dann wieder Luft hindurch, so fällt er wieder nieder. Dieses Auflösen und Niederschlagen kann man, so oft man will, wiederholen, selbst nachdem der Niederschlag mehrere Tage hindurch unter Wasser gestanden hatte. Diese Auflösungen des Blutfarbstoffes zeigen nach den bisherigen Erfahrungen des Vfs. in den meisten Fällen das Spectrum des Methämoglobins.

Noch muss hier gleich erwähnt werden, dass, wenn man letztgenannte Lösungen an der Luft stehen lässt, so dass die Kohlensäure frei entweichen kann, die Flüssigkeit sich von der Oberfläche aus trübt, und dieses ist so augenfällig, dass, während die obersten Schichten schon vollständig entfärbt erscheinen, indem sich das Ausgeschiedene mehr oder weniger nach unten hin gesenkt hat, die tieferen Schichten noch die frühere Färbung besitzen.

Wenn aus der kohlensauren Lösung durch Luft keine vollständige Ausfällung erfolgt, so kann man die gefärbte Lösung durch Filtration trennen, die sich dann durch eine grössere Beständigkeit auszeichnet und immer das Spectrum des Sauerstoffhämoglobins zeigt.

Dampft man diese Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure ab, so entweichen nur wenige Gasblasen und die Lösung trocknet schliesslich, ohne sich zu trüben, zu einer amorphen, dunkel braunrothen Masse ein. Dieser Rückstand zersetzt sich in höherer Temperatur, hinterlässt eine Kohle, die bei stärkerem Glühen unter Zutritt der Luft leicht verbrennt, so dass schliesslich nur eine kleine Quantität Asche nachbleibt, in der man mit Hülfe verschiedener Reagentien die Gegenwart von Phosphorsäure, Kieselsäure und Eisenoxyd nachweisen kann. Dieser braunrothe Rückstand ist in Wasser unlöslich, wenn man aber Kohlensäure hindurchleitet, so löst er sich nach und nach mehr oder weniger vollständig wieder auf, und diese Lösung giebt wiederum das frühere Spectrum.

Diesen Beobachtungen über das Verhalten der atmosphärischen Luft zu den Lösungen des kohlensauren Hämoglobins spricht Vf. eine besondere Bedeutung zu, indem in ihnen nicht unwichtige Anhaltspunkte zur Erklärung mancher Erscheinung des Athmungsprocesses wie des Blutkreislaufes überhaupt enthalten sind, und ausserdem liefern sie den schlagendsten Beweis für die Rolle, die die Kohlensäure im thierischen Organismus spielen muss. Zur weiteren Kenntniss dieser kohlensauren Hämoglobinlösung wird es jetzt von besonderer Bedeutung sein, zu versuchen, die bekannten Blutkrystalle darzustellen. In dieser Richtung hofft Vf., in den nächsten Wochen einige besondere Versuche vorzunehmen.

Es lag nun zu nahe auf der Hand, in ähnlicher Weise die Kohlensäure unmittelbar auf Blutlösungen einwirken zu lassen. Ueber derartige Versuche finden sich nur wenige Angaben in der Literatur und zwar vorzüglich die von Pflüger und von W. Preyer. Da aber jene Versuche und Angaben durchaus in keinem unmittelbaren Zusammenhange mit der Richtung dieser Versuche stehen, so übergeht der Vf. dieselben und führt gleich seine Beobachtungen an.

Behandelt man eine defibrinirte Blutlösung nach der Filtration mit Kohlensäure, so findet unter starkem Schäumen bald eine Farbenveränderung Statt, wobei sich die Blutlösung mehr oder weniger trübt. Unterbricht man nach einiger Zeit den Strom der Kohlensäure, so lässt sich die Blutlösung jetzt leichter filtriren als vorher. Das Filtrat von dunkel blutrother Farbe zeigt in den meisten Fällen das Spectrum des Sauerstoffhämoglobins, nur hin und wieder auch das des Methämoglobins. Behandelt man von Neuem diese Blutlösung mit Kohlensäure, so tritt keine neue Trübung ein, ebenso erleidet auch das Spectrum keine Veränderung.

Führt man aber diesen Versuch in der Art aus, dass man durch reines Wasser einen Strom von Kohlensäure leitet und darauf unter beständigem Durchgehen des

Gases ganz frisches defibrinirtes Blut giebt, so findet eine andere Erscheinung nach der Abstammung des Blutes Statt.

Verwendete man zum Versuche Vogelblut, somit Blut mit elliptischen Blutkörperchen — zu seinen Versuchen benutzte Vf. hier ausschliesslich Enten- und Truthahnblut — so trübt sich die Blutlösung augenblicklich, und wenn man nach einigen Augenblicken das Durchleiten der Kohlensäure unterbricht, so scheidet sich aus der Lösung rasch ein Niederschlag aus. Betrachtet man diesen unter dem Mikroskope, so besteht derselbe aus lauter kleinen runden scharf begrenzten Zellen, in deren Innern man einen deutlichen Kern erkennen kann. Diese Zellen, dieser Niederschlag lässt sich von der Blutlösung trennen, und man kann ihn darauf zu wiederholten Malen in Wasser mit Kohlensäure behandeln, ohne dass eine fernere Einwirkung zu beobachten ist. Diese Zellen besitzen eine schwache Blutfärbung, und wenn man auf dieselben recht scharf einstellt, so kann man beobachten, wie jede einzelne Zelle gleichsam in einer grösseren Hülle eingeschlossen liegt, die jetzt nicht mehr die elliptische Gestalt zeigt, sondern mehr eine runde. Dieses morphologische Bild tritt noch mit grösster Schärfe dann heraus, wenn man das Object mit einer schwachen Jodtinctur befeuchtet, wo sich die äusseren Hüllen, wie die inneren Zellen intensiv braun färben. Diese Zellen zeichnen sich durch eine besondere Beständigkeit aus, denn mehrere Tage können sie unter Wasser aufgehoben werden, ohne sich zu verändern. Ferner kann man sie in Wasser bis 60° erhitzen, ohne irgend welche Veränderungen. Ebenso ist Eisessigs., wie conc. Weinsäure, ohne Einwirkung. Bringt man sie aber mit einer conc. Salmiaklösung zusammen, so quellen sie auf und verändern vollständig ihre Form. Trocknet man eine Probe dieser Zellen auf dem Objectglase ein und behandelt sie darauf in entsprechender Weise mit Salmiak und Eisessigsäure, so erhält man Häminkrystalle in reichlichster Menge.

Verwendet man zu diesen Versuchen ein Blut mit runden Blutkörperchen, so erhält man andere Erscheinungen. Lässt man die Kohlens. durch frisches defibrinirtes Blut streichen, so nimmt das Blut rasch eine intensiv dunkle Lackfarbe an, aus der sich selbst in der Ruhe durchaus kein Bodensatz absondert. Dieser erfolgt aber in ziemlich reichlicher Menge nach starker Verdünnung mit Wasser. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn man, wie beim anderen Blute angegeben war, verfährt und erst die Kohlensäure ins Wasser leitet und dann vom frischen Blute hinzugiebt. Hier nimmt die Blutlösung die bekannte violette Färbung an, und in der Ruhe bildet sich ein Niederschlag, den man auf einem Filter sammeln u. auswaschen kann. Betrachtet man dieses Unlösliche unter dem Mikroskope, so besteht es aus den sog. farblosen Blutkörperchen und den Hüllen der früheren rothen Blutkörperchen, die ihre äussere Gestalt etwas verändert haben. Sie sind nämlich mehr aufgeschwollen, besitzen durchaus nicht mehr die Bisquitform und in ihrem Inneren ist kein Kern weiter zu beobachten. Durch Behandlung mit verdünnter Jodtinctur werden diese Contouren viel deutlicher.

Hat man zu diesen Versuchen mit Kohlensäure nicht ganz frisches Blut, sondern eine schon früher verdünnte Blutlösung genommen, so trübt sie sich auch durch Kohlensäure. Dieses Ausgeschiedene sondert sich in der Ruhe auch nach und nach ab, und bei der Prüfung unter dem Mikroskope erkennt man in einer amorphen Masse einzelne farblose Blutkörperchen. Sonst aber besitzt dieser Niederschlag durchaus dieselben Eigenschaften wie die oben genannten Hüllen der Blutkörperchen.

In ausgezeichnet schöner Form erhielt Vf. diese Hüllen der Blutkörperchen mit vielfältig dazwischen gelagerten farblosen Blutkörperchen oder Lymphkörperchen, als er schwach roth gefärbtes Serum von Menschenblut in oben angegebener Weise behandelte. Nach einer viermaligen Bearbeitung mit Kohlensäure zeigte der Rückstand noch immer die angeführten Formen, und dabei eine überaus schwache röthliche Färbung, die auf einen Rückhalt von Blutfarbstoff hindeutete. Und in der That, als eine kleine Quantität dieses Rückstandes auf dem Objectglase eingetrocknet war, konnten aus demselben die schönsten Häminkrystalle dargestellt werden.

Da dieses Verhalten der Blutkörperchen zur Kohlensäure früher nicht beobachtet worden zu sein scheint, so denkt Vf. diese Untersuchungen nicht allein fortzusetzen, sondern sie auch nach verschiedenen Richtungen hin auszudehnen. Ein Gleiches gilt von der Einwirkung der Kohlensäure auf die durch Zink erhaltenen Niederschläge und Blutlösungen. (Bull. de l'acad. de St.-Pétersb. 19. 421.)

Kleine Mittheilungen.

Einwirkung von Chlorzink auf Codeïn, von WRIGHT. In der Absicht, Apocodeïn nach MATTHIESSEN und BURNSIDE durch Einwirkung von Chlorzink auf Codeïn (C.-Bl. 1871. 2) darzustellen, erhielt BROWN ein Product, welches mit dem Chlorwasserstoff-Apocodeïn Aehnlichkeit besass, aber nach der Analyse des Vfs. nichts Anderes als ein Isomeres des Chlorwasserstoffcodeïns war. Weitere Untersuchungen ergaben, dass bei niederer Temperatur das Hauptproduct eine Verbindung von Chlorzink mit Chlorwasserstoff-Tricodeïn ist, und dass nach längerer Zeit oder bei höherer Temperatur Tetracodeïn entsteht. Vf. meint, dass das von MATTHIESSEN und BURNSIDE erhaltene Apocodeïn ein secundäres Product gewesen sein müsse, welches durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf zuerst gebildetes Tricodeïn entsteht. (Chem. N. 28. 278; Journ. Chem. Soc. [2] 12. 107.)

Technische Notizen.

Ueber das Vergiften der Feldmäuse hat die Regierung der Pfalz eine sehr zweckmässige Erläuterung gegeben, welcher wir nach der Pharm. Wochenschrift Folgendes entnehmen:

1. Darstellung des Giftmittels. In einen geräumigen eisernen Kessel (Waschkessel) bringt man 1 Thl. weissen Arsenik, 1 Thl. Pottasche u. 25 Thle. Wasser unter Umrühren zum Kochen, bis eine klare Lösung von gebildetem arsenigs. Kali erfolgt, fügt dann weitere 25 Thle. Wasser zu u. rührt in die noch warme Flüssigkeit 50 Thle. Gersten-, Weizen- oder Haferkörner ein. Bei gelindem Erwärmen und unter fleissigem Umrühren mit einer Schaufel bringt man die Flüssigkeit zur allmäligen Aufsaugung durch die Fruchtkörner (wozu immerhin 24—48 Stdn. erforderlich sind), setzt alsdann gelindes Erwärmen und beständiges Umrühren so lange fort, bis die Körner äusserlich trocken erscheinen, und das Mäusegift ist fertig. Nachträglich ist noch anzuführen, dass die zur Giftbereitung verwendeten eisernen Kessel von jeder Arsenspur befreit werden können, wenn man einige Kellen abgelöschten Kalkes in dieselben bringt, sie mit Wasser füllt, dieses zum Kochen bringt (es bildet sich dadurch unlöslicher arsenigs. Kalk), hierauf ordentlich scheuert und wiederholt ausspült.

2. Legen des Giftes. Um Verschwendung von Giftmaterial durch erfolgloses Einlegen desselben in unbewohnte Gänge zu verhüten, ist es nothwendig, dass 3 od. 4 Tage vorher alle auf dem Felde vorhandenen Mäuselöcher durch Zutreten und Zustampfen geschlossen werden. Die zum Giftlegen von der Gemeindeverwaltung bestimmten Männer theilen sich auf dem Felde unter Aufsicht und Anordnung eines Gemeinderathsmitgliedes paarweise zusammen, indem der Eine die mit dem Giftkorne gefüllte Schüssel trägt u. der Andere zum Schliessen der mit Gift belegten Mäuselöcher eine Hacke mit sich führt. Jedes Paar hat die ihm zugetheilten Grundstücke ihrer ganzen Länge und Breite nach zu begehen und — indem der Eine seinen kleinen Löffel mit Giftkörnern füllt und sie in jedes frisch gewühlte, nicht in der Nähe von Brunnen befindliche Mäuseloch fallen lässt, schliesst es der Andere durch Zutreten und Zustampfen mit der Hacke möglichst fest. Ist in solcher Weise die ganze von den Mäusen heimgesuchte Flur mit Gift belegt, so wird nach 4 Tagen der Begang mit Gift und Hacke wiederholt und jedes frisch ausgeworfene Mäuseloch mit Giftkörnern belegt. Es kann bisweilen der Fall sein, dass auch noch ein dritter und vierter Begang in gleicher Weise nothwendig wird, sobald sich von 4 zu 4 Tagen wieder neue Mäuselöcher zeigen; aber wenn man unermüdet diese verfolgt, so kann man sicher sein, innerhalb weniger Wochen die Mäuseplage los zu werden. Sind die von den Mäusen heimgesuchten Fluren sehr ausgedehnt, so ist selbstverständlich das zur Giftlegung und Beaufsichtigung nothwendige Personal entsprechend zu vermehren. Ein paar Giftleger werden in der Regel in einem Tage bis zu 50 Tagewerk Land besorgen können, da die Arbeit nicht anstrengend ist und rasch fördert. Es lässt sich zwar durch Formen von Kügelchen aus einem mit Arsenik versetzten Mehlteige gleichfalls ein ganz zuverlässiges Mäusegift bereiten, doch ist den Getreidekörnern als Köder deshalb der Vorzug zu geben, weil, wenn es sich um die Lieferung von grösseren Mengen Mäusegift handelt, die Präparirung von Teigkügelchen viel zeitraubender, umständlicher und kostspieliger sein würde, als die Imprägnirung von Getreidekörnern. (Pharm. C.-Halle 15. 196.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 31. **Chemisches** 5. August 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Respiration von Landpflanzen, von Jos. Boehm. (Forts. folgt.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

C. Böttinger, Ueber einige *Zersetzungen der Brenztraubensäure.* Vf. hat die mit Fittig begonnenen Untersuchungen über die Zersetzung der Brenztraubensäure (C.-Bl. 1873. 35. 36 u. 579) fortgesetzt. Hierbei entsteht als Hauptproduct Brenzweinsäure, ausserdem etwa 7 p. c. einer neuen Säure, *Uvinsäure*, und noch einige andere Körper in sehr geringer Menge. Brenztraubensäure wurde unvollkommen mit Barythydrat neutralisirt (5 Thle. der ersteren und 3 Thle. des letzteren) und 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die Uvinsäure in kleinen verwirrten Nadeln aus der dunkelroth gewordenen Flüssigkeit ab. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren glasglänzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 133° schmelzen und bei 126° wieder erstarren. Früher hatte Vf. aus den analytischen Resultaten die Formel $C_9H_{10}O_4$ hergeleitet, doch zeigte die Untersuchung der Salze, dass man die Formel durch $C_7H_8O_2$ ausdrücken muss. Die Uvinsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und auch sublimirbar. Sie sublimirt deutlich in platten rechtwinkeligen Prismen, welche treppenförmig aneinander gereiht sind. Untersucht wurden das Silber-, Barium-, Kalk- und Zinksalz. Von oxydirenden Agentien wird die Uvinsäure leicht angegriffen, sie liefert, neben Kohlensäure, entweder Essigsäure oder Oxalsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat erhielt man nur Benzoësäure (obwohl bei einem Versuche der Geruch einer Fettsäure auftrat). Sonach findet die Zersetzung nach der Gleichung $C_7H_8O_3 - H_2O = C_7H_6O_2$ Statt, und es wird hiernach wahrscheinlich, dass die Uvinsäure zur Benzoësäure in naher Beziehung steht.

Die *Zersetzung der Brenztraubensäure in alkalischer Lösung* wurde seiner Zeit von Finckh und Strecker studirt. Diese fanden Oxalsäure, Uvitinsäure und Uvitonsäure und fassten den Process als theilweise Oxydation, theilweise Reduction des Moleküles der Brenztraubensäure auf. Sie schlossen aus der empirischen Zusammensetzung der entstehenden Producte, dass eine Polymerisationserscheinung vorliegen müsse, und machten, um ihre Annahme zu stützen, auf das Verhalten der Glyoxylsäure aufmerksam. Bei seinen früheren Versuchen über die Zersetzungen der Brenztraubensäure hatte der Vf. die Uvitons. niemals besonders berücksichtigt; die Eigenschaften dieses Körpers, sowie die Analyse eines daraus dargestellten Kalksalzes, deren Ergebnisse mit der von Finckh aufgestellten Formel nicht in Einklang zu bringen waren, machten damals glauben, die sog. Uvitonsäure sei keine reine Substanz und überhaupt nur ein unwichtiges Nebenproduct. In Betreff der Uvitinsäure hatte Fittig mit Hinweis auf die Analogieen, welche zwischen Brenztraubens. und Aceton stattfinden, darauf aufmerksam gemacht, dass diese Säure mit der von ihm aus dem Mesitylen durch Oxydation erhaltenen Methylbenzoldicarbonsäure (Mesidinsäure) identisch sein könne; eine Vermuthung, welche in dem übereinstimmenden Verhalten beider Säuren eine bedeutende Stütze fand. Die Bestätigung dieser Vermuthung brachten Baeyer durch den Nachweis, dass die Uvitinsäure eine aromatische Säure ist, Fittig und der Vf. durch die Ueberführung der Finckh'schen Säure in Metatoluylsäure und Isophtalsäure.

Das Verhalten der Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Barythydrat ist in Kürze

folgendes. Uebersättigt man Brenztraubensäure mit Barythydrat, so entsteht ein weisser feinkörniger Niederschlag, der bei längerem Stehen in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen eine gelbe Farbe annimmt. Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser ganz unlöslich und verwandelt sich bei längerem Kochen mit verdünntem Barythydrate oder Kalkwasser, oder auch beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 130° in verschiedene Salze, die theils löslich, theils unlöslich in Wasser sind. Die schwer löslichen Salze sind oxals. und kohlensaurer Baryt; in Lösung befinden sich die Bariumsalze der Uvitin- und Uvitonsäure. Von den zuerst angeführten Producten braucht nichts mehr erwähnt zu werden, aber es erübrigt, Einiges zur Charakteristik der Uvitonsäure mitzutheilen. Es ist dies ein Syrup, den man absolut nicht fest, geschweige denn krystallisirt erhalten kann. Etwas von dieser Säure liegt schon über 5 Monate zwischen zwei Uhrgläsern; die Masse ist an den Rändern spröde geworden, aber in den dickeren Schichten immer noch zusammendrückbar und zähe, dabei von brauner durchscheinender Farbe. Um dieselbe in den Zustand möglichster Reinheit zu bringen hat Vf. das Bleisalz dargestellt, welches feinkörnig und in Wasser unlöslich ist, und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Ein Ueberschuss dieses Gases ist dabei zu vermeiden, weil die Säure beim Concentriren hartnäckig Schwefel zurückhält und nur durch wiederholtes Eindampfen zum Syrup, Versetzen mit kaltem Wasser und Filtriren davon zu befreien ist. Leistet man auf diese Abscheidung der Säure aus dem Bleisalze Verzicht und versucht man das Säuregemisch, so wie es durch Zusatz von Salzsäure zu den löslichen Bariumsalzen, Ausschütteln mit Aether und Behandeln des beim Verdunsten bleibenden Rückstandes mit Wasser entsteht, direct in seine Componenten zu zerlegen, so gelingt dies immer nur unvollkommen; selbst wenn man wiederholt zum Syrup concentrirt, diesen mit wenig kaltem Wasser aufnimmt etc., so scheidet sich bei jedem Abdampfen eine kleine Menge Uvitinsäure aus. Strecker und Finckh ziehen bekanntlich aus einer Reihe von Analysen den Schluss, dass der Uvitonsäure die Formel $C_9H_{12}O_7$ zukomme, dieser Schluss hat wohl weniger in den bei den Analysen gefundenen Zahlen als in theoretischen Betrachtungen seine Stütze; denn ebenso wenig, wie zahlreiche vom Vf. ausgeführte Analysen, stimmen die Analysen der genannten Forscher mit dieser Formel überein. Die Uvitonsäure wird aber als ein Reductions- und Polymerisationsproduct angesehen; man nimmt an, die bei der Bildung der Uvitinsäure frei werdenden Wasserstoffatome fänden noch unveränderte Brenztraubensäure vor und reducirten diese zu Milchsäure: zwei Moleküle Milchsäure und ein Molekül Brenztraubensäure sollen sich dann unter Austritt von zwei Mol. Wasser zu Uvitonsäure condensiren:

$$2(C_3H_6O_3) + C_3H_4O_3 = C_9H_{12}O_7 + 2H_2O.$$

Vf. hat die Darstellung der Uvitonsäure öfter und mit vielerlei Variationen der Bedingungen ausgeführt und dabei sorgfältig nach Producten gesucht, welche die Bildung der Uvitonsäure hätten aufklären können; er hat niemals Milchsäure und überhaupt ausser Uvitinsäure nur die sog. Uvitonsäure auffinden können. Alle Versuche, die wahre Natur der Uvitonsäure aufzuklären, blieben ohne Erfolg.

Endlich studirte Vf. auch die *Zersetzung der Brenztraubensäure für sich.* Völckel giebt sogar schon an, er habe durch Destillation der aus ihren Salzen wieder in Freiheit gesetzten Brenztraubensäure Brenzweinsäure erhalten. Da Vf. häufig in der Lage war, durch wiederholtes Fractioniren sorgfältigst gereinigte Brenztraubensäure von Neuem der Destillation zu unterwerfen, hat er es für geeignet gehalten, die bei diesen Destillationen stattfindenden Vorgänge genauer zu verfolgen. Bei jeder Destillation geht eine gewisse Menge schon unter dem Siedepunkt der Brenztraubensäure über, und es bleibt schliesslich, während unter heftigem Stossen eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure eintritt, ein nicht unbedeutender Rückstand. Unterwirft man diesen Rückstand der Destillation, so erhält man bei etwa 190° ein Destillat, aus welchem sich weisse Flocken abscheiden, und dann, bei 220—236°, ein zum grössten Theil erstarrendes Oel. Die Flocken können mit Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure wieder ausgeschieden werden; sie lassen sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder durch Sublimation reinigen und zeigen dann alle Eigenschaften der Uvinsäure (Schmelzpunkt 133°, nach dem Sublimiren 134°). Das bei höherer Temperatur überdestillirte Oel erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Es ist nichts Anderes als Brenzweinsäure, welcher etwas Brenzweinsäureanhydrid beigemengt ist. Durch diese Erfahrung findet auch ein früher angestellter Versuch Erklärung. Erhitzt man nämlich Brenztraubensäure mit Wasser auf etwa 160°, so wird Kohlensäure in Freiheit gesetzt und es bildet sich eine braune schmierige Masse, die das Verhalten der unreinen Uvinsäure zeigt und offenbar Uvinsäure enthält. Hierauf folgen theoretische Schlussbetrachtungen, auf welche zu verweisen ist. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 233.)

J. Ponomareff, Ueber die Einwirkung des *Schwefelharnstoffs und des Schwefelkohlenstoffs auf Silberharnstoff.* Durch Einwirkung von Schwefelharnstoff auf Silberharnstoff bildet sich nicht, wie man annehmen sollte, Amidodicyansäure, sondern es entsteht Harnstoff und Cyanamid nach der Gleichung

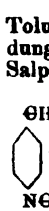
$$CON_2H_2Ag_2 + CSN_2H_4 = Ag_2S + CON_2H_4 + CN_2H_2.$$

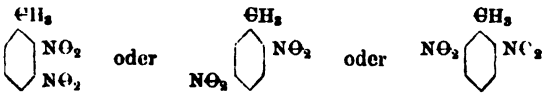
Die Reaction wurde in wässriger Lösung ausgeführt; wendet man frisch bereiteten Silberharnstoff an, so bildet sich ein anderes Product, dessen Natur noch nicht festgestellt ist. — Schwefelharnstoff reagirt auf trockenen Silberharnstoff selbst bei 100° nicht; ebenfalls nicht in ätherischer Lösung; bei Gegenwart von Wasser tritt Reaction ein, aber statt der geschwefelten Dicyansäure, welche sich hätte bilden können, erhält man Kohlenoxysulphid und Harnstoff nach der Gleichung:

$$\mathrm{COH_2N_2Ag_2 + CS_2 + H_2O = Ag_2S + COS + COH_2N_2}.$$

(C. r. **78**. 1486.)

O. Cunerth, Ueber ein *neues Nitrotoluidin*. Es ist bekannt, dass beim Nitriren des Toluols zwei Modificationen des Nitrotoluols erhalten werden: die Para- und Orthoverbindung; ferner, dass aus dem Paranitrotoluol bei nochmaliger Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nur ein Dinitrotoluol, aus dem Orthonitrotoluol dagegen wenigstens zwei Modificationen der Dinitroverbindung entstehen. Von diesen letzteren ist die eine ebenfalls die krystallisirende und bei 71° schmelzende Orthoparaverbindung, die andere ist flüssig und die Stellung der Nitrogruppen in ihr kann sein





Dieses flüssige Dinitrotoluol ist von Rosenstiehl (Ann. chim. phys. **27**. 470) entdeckt und von ihm nachgewieseu, dass es je nach der Quantität der zum Nitriren genommenen Salpetersäure in wechselnder Menge sich bildet. Das von ihm verwendete Gemenge beider Nitrotoluole bestand aus 13,8 p. c. der Para- und 86,2 p. c. der Orthoverbindung, welches er bei einem Versuche mit der zehnfachen, bei dem anderen mit der vierfachen Menge Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. behandelte. Aus seinen Zahlenangabeu berechnet sich, dass bei Anwendung der grösseren Menge Salpetersäure 52,2 p. c., bei Anwendung der geringeren Menge 81,2 p. c. des flüssigen Dinitrotoluols aus dem Orthonitrotoluol entstanden waren, während 133 p. c. hätten gefunden werden müssen, wenn es vollständig in diese Verbindung übergeführt worden wäre. Diese Zahlen müssen die Menge des gebildeten flüssigen Dinitrotoluols zu hoch angeben, weil immer etwas von der festen Modification in ihm aufgelöst bleibt; das feste Dinitrotoluol lässt sich nicht vollständig entfernen, worauf man bei der Untersuchung des flüssigen Dinitrotoluols Rücksicht zu nehmen hat, da die aus letzterem dargestellten Verbindungen in den meisten Fällen mit anderen, aus dem festen Dinitrotoluol abstammenden verunreinigt sein werden.

Es war des Vfs. Absicht, die Stellung der beiden Gruppen NO_2 in dem flüssigen Dinitrotoluol zu ermitteln, und er glaubte seinen Zweck am leichtesten durch Umwandlung desselben in ein Nitrotoluidin zu erreichen. Darauf bezügliche Versuche hat schon **E. Döring** ausgeführt und sie dem Vf. zur Benutzung überlassen.

Darstellung des flüssigen Dinitrotoluols. In rauchende Salpetersäure wurde, Anfangs unter guter Abkühlung, Toluol getropft, bis die Einwirkung anfing bedeutend schwächer zu werden, und dann die überschüssige Salpetersäure grösstentheils durch gelindes Erwärmen auf dem Kohlenbecken entfernt, wobei zugleich eine Umwandlung des zuerst gebildeten Nitrotoluols in Dinitrotoluol stattfand. Auf Zusatz von Wasser fiel das Dinitrotoluol ölförmig nieder, erstarrte aber, nachdem es mit Wasser, dann mit Sodalösung, um etwas Paranitrobenzoësäure zu entfernen, und zuletzt wieder mit Wasser gewaschen worden war, nach einiger Zeit krystallinisch. Die Krystallmasse wurde in starkem Weingeiste gelöst, aus welchem sich zuerst Krystallisationen des festen Dinitrotoluols und zuletzt ein Oel abschied, welches das schon von Rosenstiehl beschriebene flüssige Dinitrotoluol war.

Darstellung des Nitrotoluidins aus flüssigem Dinitrotoluol. Das Dinitrotoluol wurde in starkem Weingeist gelöst, concentrirtes Ammoniak hinzugefügt und anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Reaction war von Wärmeentwickelung begleitet, nach deren Aufhören die Flüssigkeit 24 Stunden der Ruhe überlassen und dann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde vom Weingeist und Schwefelammonium befreit, der Rest durch Abdampfen in einer Schale nach Zusatz von Wasser entfernt. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaction vermischt, dann so lange gekocht, als noch schweflige Säure entwich, heiss filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag bestand aus einem Gemenge von zwei Nitrotoluidinen, die, weil sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht von einander getrennt werden konnten, in die Benzoylverbindung verwandelt wurden; nach vorläufigen Versuchen erschienen die Acetylverbindungen für diesen Zweck weniger geeignet.

Darstellung der Benzoylnitrotoluidine. In mit Steigrohr versehenen $^1/_2$Literkolben wurden je 15 Grm. Chlorbenzoyl und 15 Grm. des vollkommen getrockneten Gemenges der

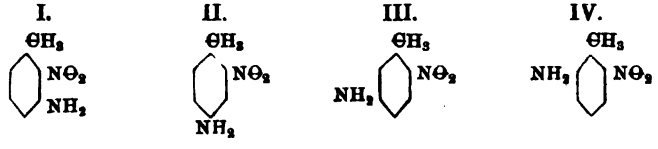
Nitrotoluidine gebracht und Anfangs sehr gelinde erwärmt, weil die Reaction zuweilen explosionsartig vor sich ging. Nach Beendigung derselben wurde der noch flüssige Inhalt durch Umschütteln an den Wänden des Glases vertheilt, um das Erstarren am Boden des Gefässes zu verhindern, denn der hier sich bildende dicke harte Kuchen konnte nur durch Zertrümmern des Glases herausgebracht werden. Zur Reinigung wurde die feste Masse gepulvert, mit verdünnter Salzsäure, um etwa noch unangegriffenes Nitrotoluidin fortzuschaffen, darauf mit Sodalösung, um Benzoësäure zu entfernen, und endlich mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Rückstand wurde in einer grossen Menge absoluten Alkohols in der Siedehitze gelöst und durch fractionirte Krystallisation in zwei Benzoyltoluidine geschieden: ein sehr schwer lösliches, das in langen gelben, bei 168° schmelzenden Nadeln anschiesst und welches die Benzoylverbindung des schon bekannten Orthonitroparatoluidins ist; es stammt von dem festen Dinitrotoluol ab, welches dem flüssigen Dinitrotoluol noch beigemengt war; und eine weit leichter lösliche, in kurzen, bei 145° bis 146° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche vom flüssigen Dinitrotoluol deriviren muss und die zunächst beschrieben werden soll.

Benzoylnitrotoluidin. Schmelzpunkt 145—146°. Gelbliche kurze Nadeln, zuweilen auch Warzen, welche nicht in Wasser, leicht in gewöhnlichem Weingeist, sehr leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Sie schmelzen bei 145—146°, müssen jedoch, um constanten Schmelzpunkt zu zeigen, häufig umkrystallisirt werden, da ein ölförmiger Körper ihnen hartnäckig anhängt. Die Zersetzung dieser Verbindung gelingt durch anhaltendes Kochen mit absolutem Alkohol und einer äquivalenten Menge Kalihydrat, doch ist mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° in zugeschmolzenen Röhren vorzuziehen. Die heisse salzsaure Lösung wird mit Natronlauge gefällt und der Niederschlag von Nitrotoluidin aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Nitrotoluidin. Es krystallisirt in langen hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind. Schmelzpunkt 94,5°. Vf. hat constatirt, dass dieses Nitrotoluidin sich nur in concentrirten Säuren löst und damit äusserst unbeständige Verbindungen bildet.

Um die Stellung der Gruppe NO_2 zu ermitteln, wurde das Nitrotoluidin in die Diazoverbindung verwandelt. — Die sehr fein zerriebene Base wurde mit Salpetersäure zum dicken Brei angerührt, dann so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis sich Alles gelöst hatte, die schön rothe Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure langsam vermischt und die schwefelsaure Diazoverbindung mit Alkohol und Aether gefällt. Sie ist eine rothe, nicht krystallisirende, beim Stehen sich bald zersetzende Flüssigkeit. Beim Kochen mit absolutem Alkohol wird sie leicht in Nitrotoluol verwandelt, das nach der Destillation mit Wasserdämpfen ein fast farbloses, auch in niedriger Temperatur nicht erstarrendes Oel war. An dieser Eigenschaft konnte es schon als Orthonitrotoluol erkannt werden, zur grösseren Sicherheit wurde es aber noch mit Zinn und Salzsäure in das entsprechende Toluidin übergeführt. Das resultirende Toluidin war ein farbloses Oel, welches die von Rosenstiehl für das Orthotoluidin angegebenen Reactionen sehr schön zeigte und mit Essigsäureanhydrid ein bei 105° schmelzendes Acettoluid lieferte.

Wenn nun durch vorstehende Versuche die Besetzung der Orthostelle mit NO_2 festgestellt ist, so bleibt doch noch der Ort des NH_2 zu ermitteln. Die Formel I



ist ausgeschlossen, denn Beilstein und Kuhlberg (C.-Bl. 1871. 275) haben diese Base schon dargestellt und für sie den Schmelzpunkt 133—134° ermittelt. Auch die Formel II muss verworfen werden, denn sie kommt einem bei 77,5° schmelzenden Nitrotoluidin zu (C.-Bl. 1869. 785). Es bleiben also nur noch die Formeln III u. IV, zwischen welchen die Wahl erst in Folge neuer Versuche getroffen werden kann.

Acetylnitrotoluidin. Das bei 94,5° schmelzende Nitrotoluidin wurde mit Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf 150° erhitzt, der erkaltete Röhreninhalt in Wasser gegossen, die ausgeschiedene Masse zerrieben, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Glänzende farblose Prismen, schwer löslich in heissem Wasser und bei 155,5° schmelzend. Aus diesem Acetylnitrotoluidin konnte eine Dinitroverbindung nicht erhalten werden: die concentrirteste Salpetersäure wirkte weder für sich, noch nach Zusatz von Schwefelsäure in der Kälte ein, und bei längerem Erhitzen auf 100° erfolgte vollständige Zersetzung; wurde nur kurze Zeit auf 100° mit der Mischung beider Säuren erwärmt, so fällte Wasser ein harziges, zur Untersuchung wenig einladendes Product.

Toluylendiamin. — Der von vorigen Versuchen noch übrig gebliebene geringe Rest

von flüssigem Dinitrotoluol wurde mit Salzsäure und Zinn reducirt, mit überschüssiger Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt u. mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdampfen ein dunkel gefärbtes, theilweise krystallisirendes Oel, dessen Reinigung durch Umkrystallisiren nicht gelang und welches deshalb in das schwefelsaure Salz verwandelt wurde.

Es krystallisirten zuerst aus der Lösung hellroth gefärbte Prismen von der Zusammensetzung $C_7H_6(NH_2)_2,SH_2O_4,2H_2O$; bei gewöhnlicher Temperatur lösten 100 Thle. Wasser 5,54 Thle. des Salzes. Nach diesen Daten war das Salz das schwefelsaure Orthoparatoluylendiamin (C.-Bl. 1871. 391), welches aus dem im flüssigen Dinitrotoluol vorhandenen Orthoparadinitrotoluol sich gebildet hatte. Da die von diesen Krystallen filtrirte Mutterlauge beim Verdunsten keine brauchbaren Krystalle mehr lieferte, wurde sie zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung setzten sich kleine feine, grünlich gefärbte Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_6(NH_2)_2,SH_2O_4,1\frac{1}{2}H_2O$ ab. Von diesem, von dem flüssigen Dinitrotoluol sich ableitenden Toluylendiamin wurde zu wenig erhalten, um es einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen. Das schwefelsaure Salz weicht in Zusammensetzung und Eigenschaften wesentlich von dem des Orthometatoluylendiamins ab, welches Beilstein u. Kuhlberg (C.-Bl. 1871. 392) beschrieben haben, und dieser unvollkommene Versuch bestätigt wenigstens das schon bei Untersuchung des Nitrotoluidins gewonnene Resultat, nämlich dass das zweite NH_2 nur am Orte 5 oder 6 stehen kann.

Schliesslich beschreibt Vf. noch einige Verbindungen des *Orthonitroparatoluidins*, mit welchen er im Laufe seiner Untersuchung bekannt geworden ist. *Benzoylnitrotoluidin*, $C_7H_6(NO_2)NH(C_7H_5O)$. Lange glänzende Nadeln, sehr schwer in Weingeist, etwas mehr in absolutem Alkohol löslich und bei 168° schmelzend. Bei anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol und der äquivalenten Menge Kalihydrat oder beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° wird die Verbindung zerlegt unter Abscheidung des Orthonitroparatoluidins, das bei 78° schmilzt. — *Benzoyldinitrotoluidin*, $C_7H_5(NO_2)_2NH(C_7H_5O)$. Vorige Verbindung wurde in abgekühlte rauchende Salpetersäure so lange eingetragen, als noch Lösung stattfand, dann mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Farblose, flache, rhombische Säulen mit abgestumpfter Seitenkante, sehr schwer löslich in Alkohol und bei 203° schmelzend. — *Acetylnitrotoluidin*, $C_7H_6(NO_2)NH(C_2H_3O)$. Orthonitroparatoluidin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 150° erhitzt, das Product mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, seideglänzende, oft zollange Nadeln, die bei 160° schmelzen. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 221.)

F. Janssen, Ueber die *Paramidoorthosulphotoluolsäure* (vgl. die kurze Notiz C.-Bl. 1874. 262). Diese Säure entsteht zugleich mit einer anderen bei Behandlung des Paratoluidins (Sell, Malyscheff, Buff) mit Schwefelsäure und bei Reduction der Paranitroorthosulphotoluolsäure (Beilstein und Kuhlberg). Die letzte Methode hat Vf. angewendet und bei der Gelegenheit noch einige Derivate der Nitrosulphosäure untersucht, deren Beschreibung er voranschickt. Die Nitrosäure wurde dargestellt durch Vermischen des Paranitrotoluols mit reiner Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelsäureanhydrid unter Erwärmung, bis eine Probe sich klar in Wasser löste. Die mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnte Lösung scheidet nach dem Erkalten einen Theil der Säure in langen breiten Tafeln aus, während der Rest aus der abgegossenen Flüssigkeit durch Neutralisation mit kohlens. Barium oder kohlens. Blei als Barium- oder Bleisalz gewonnen wird. *Paranitroorthosulphotoluolsäure*, $C_7H_6(NO_2)SO_3H,2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in gelben, schön ausgebildeten Tafeln oder Säulen des rhombischen Systems, wird bei 130° weich und schmilzt bei 133,5°, in wasserfreiem Zustande schon bei 130°, beim Abkühlen erstarrt die geschmolzene Säure zu feinen, wasserfreien Nadeln; bis 150° erhitzt färbt sie sich dunkel. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether u. Chloroform. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, sondern erst bei 120–125°. Die aus der viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung abgeschiedene Säure enthält kein Krystallwasser. Das Bariumsalz bildet lange, weisse, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln mit $3H_2O$, das Bleisalz schwach gelb gefärbte Nadeln mit $3H_2O$, das Kaliumsalz lange feine weisse Nadeln, das Ammoniumsalz lange feine Nadeln, häufig zu Büscheln vereinigt, das Chlorür, $C_7H_6(NO_2)SO_2Cl$, aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt, krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, das Amid, $C_7H_6(NO_2)SO_2NH_2$, krystallisirt in langen, gelblich gefärbten, sehr spröden Nadeln.

Die *Paramidoorthosulphotoluolsäure*, $C_7H_6(NH_2)SO_3H,H_2O$, wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit conc. Ammoniak versetzte Lösung des Ammoniumsalzes der Nitrosäure dargestellt. Nach beendigter Reduction wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig heissem Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Salzsäure gefällt und zur Reinigung der Niederschlag nochmals in das Ammoniumsalz verwandelt, dieses mit Thierkohle entfärbt und mit Salzsäure zersetzt. Die Säure krystallisirt in harten farblosen, schön ausgebildeten Rhomboëdern, niemals in blassgelblichen glänzenden, langen

breiten Säulen, wie B. und K. angeben, verliert das Krystallwasser nicht über Schwefels. und zersetzt sich in sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist sie auch in der Wärme nur schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich. Die wässerige Lösung der Säure und ihrer Salze färbt sich leicht braun. Die Salze der Säure sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Da der Vf. den Angaben Malyschewff's nichts Neues hinzufügen kann, unterlässt er die Mittheilung seiner Versuche. — Die Amidosäure gab bei der Destillation mit Kalihydrat geringe Mengen eines Oeles, welches sich in Wasser u. Salzsäure nicht löste. Nach dem Zusammenschmelzen der Säure mit Kalihydrat in einer Schale entwickelte verdünnte Schwefelsäure aus der Schmelze reichlich SO_2 und Aether extrahirte geringe Mengen einer braunen, nicht in Wasser, leicht in Ammoniak löslichen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Brom in die kochende wässerige Lösung der Säure getropft, verwandelt sie in die

Bromparamidoorthosulphotoluolsäure, $C_7H_5Br(NH_2)SO_3H$, auch wenn das Brom im Ueberschusse angewandt wird, werden nicht mehr Atome Wasserstoff ersetzt. Glänzende feine weisse Nadeln, die sich am Lichte u. in der Lösung dunkler färben, sich sehr schwer in Wasser, selbst in der Siedehitze, nicht in Weingeist und Aether, ziemlich leicht in Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff lösen. Mit Kalihydrat geschmolzen, tritt kein Bromtoluidin auf. Das Kaliumsalz mit H_2O bildet lösliche derbe harte Prismen, das Bariumsalz mit $7H_2O$ derbe Säulen (aus Wasser) oder schöne Nadeln (aus Alkohol), das Bleisalz leicht lösliche Blättchen, das Silbersalz lange, schöne weisse Nadeln.

Die *Diasoverbindung* der Amidosäure lässt sich leicht darstellen, wie Ascher schon gezeigt hat. Die trockne, fein gepulverte Säure wird in absolutem Alkohol suspendirt, ein rascher Strom salpetriger Säure durchgeleitet, der Krystallbrei mit absolutem Alkohol gewaschen, abgepresst und zwischen Papier getrocknet. Kleine gelb bis braun gefärbte Nadeln, die sich unter langsamer Zersetzung immer dunkler färben, nicht in Alkohol, aber in Wasser unter Zersetzung lösen. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche findet Verpuffung, bei dem Daraufschlagen mit dem Hammer Detonation Statt. Im Röhrchen erhitzt, färbt sie sich bei 126° ganz dunkel und zersetzt sich bei 135°. Von absolutem Alkohol wird die Diazoverbindung nicht beim Erhitzen bei gewöhnlichem Luftdrucke verändert, der Siedepunkt muss durch den Druck einer Quecksilbersäule von 300 Mmtr. erhöht werden. Die dabei entstehende braune Lösung hinterlässt beim Abdampfen einen braunen Syrup von

Orthosulphotoluolsäure, aus dem sich zuweilen gelbe Blättchen in geringer Menge absetzen. Auch die aus dem Barium- oder Bleisalze abgeschiedene Säure war ein Syrup, in welchem sich nur selten einzelne Krystalle ausbildeten. A. Wolkow erhielt die Säure ebenfalls nur in flüssiger Form, während Terry, der sie mit Natriumamalgam aus seiner β-Parabromsulphotoluolsäure darstellte, sie als grossblätterige Krystallmasse beschreibt. Das Bariumsalz mit $1H_2O$ bildet kleine glänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser und Weingeist; das Bleisalz mit $4H_2O$ kleine, zu schönen Warzen vereinigte Nadeln, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich; das Chlorür ist ein unkrystallisirbares Oel; das Amid krystallisirt aus Wasser in langen weissen Nadeln. Die Diazoverbindung mit Wasser erwärmt liefert die

Parakresolorthosulphosäure, $C_7H_6(OH)SO_3H$, $5H_2O$. Beim Eindampfen bleibt sie als Syrup zurück, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Wasser in langen weissen Nadeln gewonnen wird. Diese Krystalle verwittern an der Luft, verlieren über Schwefelsäure alles Krystallwasser, schmelzen bei 98,5°, nach dem Entwässern bei 187—188°. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Weder die Alkalisalze noch das Barium- oder Bleisalz hat Vf. krystallisirt erhalten können. Die Parakresolsulphosäure, welche Engelhardt und Latschinoff durch Erhitzen des Parakresols mit Schwefelsäure und aus der Paratoluidinmetasulphosäure darstellten, ist ganz verschieden von der obigen: jene zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze aus, während diese nur unkrystallisirbare Salze lieferte. Aus der Diazoverbindung entsteht bei Zersetzung mit Bromwasserstoff die

Parabromorthosulphotoluolsäure. Die vollständig eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten, und durch oftmaliges Umkrystallisiren und Abpressen erhält man die Säure in feinen weissen Nadeln. Das Bariumsalz mit $1H_2O$ bildet kleine Blättchen, oft ganz amorph aussehende Krusten, leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich; das Bleisalz mit $3H_2O$ schöne Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; das Chlorür schöne Tafeln und Säulen, das Amid feine Nadeln (aus Wasser) oder derbe, seidenartig glänzende Säulen (aus Aetherweingeist). Die Säure ist identisch mit der β-Parabromsulphotoluolsäure von Hübner und Post. Bei der Zersetzung der Diazoverbindung mit Salzsäure entsteht die

Parachlororthosulphotoluolsäure, welche ebenfalls zu krystallisiren scheint, und deren Bariumsalz mit $1H_2O$ in kleinen Blättchen anschiesst. Mit dieser Säure wird die β-Parachlorsulphotoluolsäure von Hübner und Mayert zusammenfallen. (Ann. Chem. Pharm. 172. 230.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. P. Dehérain u. **Ed. Landrin**, Untersuchungen über die *Keimung*. (C. r. **78**. 1488.)

G. Bergeron u. **L. L'Hôte**, Ueber einen Fall von *Bleivergiftung*. Vor einigen Monaten erkrankten auf einer Besitzung im Departement Seine-et-Marne 26 Personen; 2 derselben starben unter allen Symptomen einer Bleivergiftung. Die Untersuchung ergab, dass das Salzwasser, welches zur Conservirung der auf der Besitzung verbrauchten Butter bestimmt war, Blei enthielt. Es war eine ziemlich concentrirte Kochsalzlösung, welche ausserdem Zucker, Salpeter, essigs. Natron und Chlorblei enthielt; letzteres war das Resultat der Einwirkung von essigs. Blei auf Chlornatrium. Quantitative Bestimmungen ergaben einen Gehalt von 2,3 bis 7,5 Grm. Chlorblei im Liter der Lösung. Die Butter, obgleich gut ausgepresst, hielt doch eine ansehnliche Menge Blei zurück. Eine Untersuchung der Cadaver ergab das Vorhandensein von Blei in den Eingeweiden, in der Leber und im Gehirn. (C. r. **78**. 1705.)

C. E. Thiel, Ueber *Milchextract*. Mögen auch die Engländer oder Franzosen dieses Präparat als ihre Erfindung bezeichnen, so steht doch jetzt fest, dass es Prof. Horsford zu Cambridge (Ver. Staaten), bekannt durch seine wissenschaftlichen Arbeiten und sein Backpulver, zu verdanken ist. Bereits im Jahr 1819 begannen dessen Versuche, durch Zusatz von Rohrzucker und Verdampfen bei niedriger Temperatur aus der Milch ein haltbares Präparat, sei es eine teigartige Masse oder in Form eines Pulvers, herzustellen. Mit grosser Uneigennützigkeit überliess Horsford die erhaltenen Resultate seinem damaligen Assistenten Gail Borden zur Ausbeutung. Anfangs der 50er Jahre verkaufte der Letztere das inzwischen etwas vervollkommnete Verfahren einer Gesellschaft, der es bald gelang, ihrem Producte Absatz zu verschaffen. So ist das Milchextract bereits seit etwa 20 Jahren in den Ver. Staaten bekannt. 1866 wurde die Fabrik in Cham (Schweiz) gegründet u. deren Präparat durch die Empfehlung Liebig's in Europa rasch bekannt. Bei der gewässerten Milch der Städte erwarb sich dasselbe bald die Anerkennung der für die Ernährung ihrer Kinder besorgten Mütter und fand grossen Absatz allerwärts. So consumirt z. B. Darmstadt nebst nächster Umgebung mit 40—50,000 Einwohnern täglich 70—74 Büchsen. In Folge dieses steigenden Consums entstanden in der Schweiz, in Deutschland wie in England in den letzten Jahren mehrere neue Fabriken und auch in Norwegen sowie in Spanien stellt man jetzt das Milchextract dar. Auf der Wiener Ausstellung war es in der deutschen Abtheilung durch vier, in jener der Schweiz durch drei Aussteller vertreten, ausserdem wurde es von einer englischen, norwegischen und spanischen Firma eingesendet. Das Fabrikat der letzteren liess in der Farbe sowie in der Consistenz, in dem Geschmack Manches zu wünschen übrig; entweder war dessen Bereitung eine weniger sorgfältige oder es fehlten dabei die richtigen Apparate. Ueber das Etablissement in Norwegen fehlt jede Auskunft und bei drei deutschen Ausstellern musste die Jury voraussetzen, dass sie die Fabrikation nicht selbst betreiben. So blieben noch 5 Fabriken, von welchen zwei die gleiche Firma führen, nämlich: 1. Die Anglo-Swiss condensed Milk-Company zu Cham in der Schweiz, 2. die deutsch-schweizerische Milchextract-Fabrik zu Kempten in Baiern und Vevey im Waadtland, 3. die Gesellschaft Alpina zu Luxburg (Thurgau), 4. die English condensed Milk-Company zu London. Die Producte derselben wurden sämmtlich von der Jury als vorzüglich anerkannt. P. Wagner, Vorstand der agriculturchemischen Station Darmstadt, hat dieselben untersucht und folgende Resultate erhalten:

Milchextract aus der Fabrik	Wasser p. c.	Trockensubstanz bei 115°C. erhalten p. c.	Asche p. c.	Organ. Bestandtheile p. c.	Eiweissstoffe p. c.	Fett p. c.	Zucker (Milch- u. Rohrz.) p. c.
Anglo-Swiss condensed Milk-Comp., Cham	27,80	72,20	2,25	69,95	8,00	9,26	52,69
Fabrique Allemande-Suisse d'extrait de lait à Vevey et à Kempten	23,40	76,60	2,03	74,57	10,00	13,83	50,74
Swiss condensed Milk-Comp., Luxburg	24,70	75,30	2,17	73,13	8,81	12,45	51,87
The English condensed Milk-Comp, London	28,80	71,20	2,19	69,01	9,00	10,00	50,01

Nach den Angaben von Wagner zeigen die vier Proben bezüglich ihrer äusseren Beschaffenheit und ihres Verhaltens beim 14tägigen Stehen an der Luft keine wesentlichen Unterschiede. Ebenso ergab die mikroskopische Prüfung, die Beschaffenheit der daraus

dargestellten Milch bei ihnen die gleichen Resultate. Sie enthalten ohne Ausnahme die Bestandtheile der Kuhmilch in nahezu unveränderter Form, weder ist das Caseïn unlöslich geworden, noch haben die kleinen Butterkügelchen eine Veränderung erfahren. Sonach stehen die Producte der 4 Fabriken im Wesentlichen gleich; kleine Unterschiede, durch die Verschiedenheit der Milch bedingt, werden vorhanden sein, dieselben sind aber bei dem heutigen Stande der chemischen Analyse nicht oder nur höchst schwierig nachweisbar.

Von zuverlässiger Seite wurde darauf aufmerksam gemacht, dass das Caseïn in einigen Fällen nicht mehr vollständig löslich sei. Dieser nachtheiligen Veränderung dürfte wohl, ausser durch Reinlichkeit, mittels eines Zusatzes von Natriumdicarbonat vorzubeugen sein. Ein solcher scheint um so weniger bedenklich zu sein, als die Kuhmilch sich durch einen geringeren Gehalt an Kali von der Frauenmilch unterscheidet.

Unstreitig ist das Etablissement der Anglo-Swiss condensed Milk-Company zu Cham das bedeutendste. Es arbeitet mit einem Capital von 1 Mill. Frcs., besitzt 3 Fabriken in der Schweiz und errichtet eben die vierte zu Chippenham in England. Täglich werden in den 3 Fabriken in der Schweiz 36000 Liter Milch verarbeitet. Die Production belief sich im Jahr 1872 auf $3^1/_2$ Mill. Dosen à 1 Pfd. engl. 85% derselben gehen nach England und sonstigen überseeischen Ländern und 15% consumirt der Continent von Europa. So finden sich hier alle Vortheile des Grossbetriebes vereinigt, zu welchen noch ausserdem die günstige Zollgesetzgebung der Schweiz beiträgt.

Die erst kürzlich errichtete Fabrik der Alpina zu Luxburg ist ebenfalls in grösserem Maassstabe angelegt. Sie soll jährlich eine Mill. Büchsen liefern können. In gleicher Weise stützt sich die 1870 gegründete English condensed Milk-Company auf den Grossbetrieb. In ihrem Etablissement zu Aylesbury in Buckinghamshire wurden im Laufe des Jahres 1872 an jedem Wochentage zwischen 3000 bis 4000 Gallonen Milch, der Ertrag von 1200 Kühen, verarbeitet u. der Werth der Production desselben Jahres erreichte die Summe von 90000 Pfd. Sterling. Eine zweite Fabrik derselben Gesellschaft kam Ende 1872 zu Middlewich in Cheshire in Betrieb. Während so im Ausland dieser Industriezweig kräftig gedeiht, führt er im deutschen Reich den Kampf ums Dasein. Die Fabrik zu Kempten, auf eine tägliche Verarbeitung von 3000 Liter Milch angelegt, verbraucht deren nur 500, indem der hochbesteuerte Zucker den Absatz im Auslande fast unmöglich macht. Mit Leichtigkeit könnte der Besitzer des ebengenannten Etablissements monatlich 300 Kisten à 48 Büchsen in London absetzen, wenn er das Pfund Zucker nicht mit 19 Kr. bezahlen müsste, während es seine Concurrenten in der Schweiz zu 11 Kr. erhalten. So ist er ferner nur im Stande, die Kiste zu 20 fl. franco Amsterdam zu liefern, während sie die schweizer Fabriken dort zu $17^1/_2$ fl. offeriren. Im Hinblick auf die wirthschaftliche Bedeutung der Milchextractfabrication für viele Viehzucht treibenden Gegenden Deutschlands, sowie auch im Interesse der einheimischen Rübenzuckerindustrie erscheint es deshalb geboten, bei der Ausfuhr des Milchextractes eine Rückvergütung der Rübensteuer zu gewähren, da anderenfalls an eine kräftige Entwickelung seiner Fabrication im deutschen Reiche kaum gedacht werden kann. (Ber. üb. d. Nahrungsmittel auf der Wiener Welt-Ausst.; D. Ind.-Z. 1874. 274)

H. Hager, Notiz zur Bereitung der *Tinctura Rhei aquosa*. An der Vorschrift der wässrigen Rhabarbertinctur der Ph. Germ. hat man getadelt, dass das Quantum der Colatur nicht angegeben sei und die Grenzen einer lenis expressio bei Herstellung der Colatur sehr verschieden angenommen werden könnten. Die Bestimmung des Colaturmaasses wäre gewiss eine Vervollständigung der Vorschrift gewesen, jedoch wird dem aufmerksamen Leser der Vorschrift nicht entgehen, dass aus 100 Thln. Rhabarber ca. 1000 Thle. Tinctur herzustellen sind, dass der Colaturverlust 110—120 Thle. beträgt. Setzt man an Stelle der Theile Gramme, so ist der Colaturverlust in der That ca. 110 Grm. Bei Bereitung kleinerer Mengen Tinctur, z. B. aus 20 oder 30 Grm. Rhabarber beträgt er verhältnissmässig mehr, doch dürfte sich ein Nachspülen der im Colatorium gesammelten Rhabarberwurzel mit destillirtem Wasser stets in soweit rechtfertigen lassen, als nöthig ist, von der Menge der in Arbeit genommenen Rhabarberwurzel das Zehnfache fertiger Tinctur zu erlangen. (Pharm. C.-H. 15. 201.)

8. Technische Chemie.

Heeren, Zur *Fabrication der Stearinsäure*. Eine der unangenehmsten Seiten der Stearinfabrication liegt in der Abscheidung der Oelsäure von den festen Säuren mittels der kalten und nachher der warmen Presse, besonders der letzteren. Es ist nun nach dem Monit. d. prod. chim. von E. Deiss die Idee zu Tage gefördert, die Fettmasse vor dem Pressen mit 20 p. c. Schwefelkohlenstoff zu vermischen. Durch diesen Zusatz wird die Oelsäure so verdünnt, dass sie sich durch einmaliges Kaltpressen hinreichend beseitigen lässt. Aus der abgepressten Oelsäure lässt sich der Schwefelkohlenstoff durch Destillation leicht wiedergewinnen. So glücklich und naheliegend diese Idee immer sein mag, so ist dabei nur nicht berücksichtigt, dass bei der unumgänglichen Manipulation, dem Einlegen in und dem Ausnehmen aus den Presstüchern, bei der ausserordentlichen Flüchtigkeit des Schwefel-

kohlenstoffes, ein beträchtlicher Theil desselben unvermeidlich verloren gehen würde, und dass die mit der Arbeit beschäftigten Leute das beständige Einathmen der Schwefelkohlenstoffdämpfe nur kurze Zeit ertragen würden. Ist aus diesen Gründen der Deiss'sche Vorschlag unausführbar, so liegt es wohl sehr nahe, dem Schwefelkohlenstoff eine andere, weniger flüchtige, beim Einathmen weniger nachtheilige Substanz, nämlich den Petroleumäther zu substituiren, welches Mittel dem Vf. in hohem Grade der Prüfung in den Stearinfabriken würdig erscheint. (Mitth. d. Gewerbe-Ver. f. Hannover 1874. 144.)

P. Tunner, Zum *mechanischen Puddeln.* Das mechanische oder Maschinen-Puddeln hat durch den Danks'schen Ofen die allgemeine Aufmerksamkeit nicht nur in den Ver. Staaten von Nordamerika u. in England, sondern desgleichen auch auf dem europäischen Continente, insbesondere in Frankreich, Belgien, Deutschland und Oesterreich erregt. In allen den genannten Staaten sind Versuche mit Danks'schen Oefen gemacht worden. Namentlich in England, wo dieser Gegenstand von dem Iron et Steel Institute in die Hand genommen wurde. ist darin mit aller Energie und Gründlichkeit vorgegangen worden und haben mehrere Firmen im Grossen sich mit Danks'schen Oefen eingerichtet Nach Angabe von J. L. Bell. in seiner Präsidentenadresse, welche er bei Eröffnung der Sitzung des Iron et Steel Institutes in London am 6. Mai 1874 gehalten hat, sind diese Firmen folgende: a. Bolckow, Vanghan et Comp. in Middlesbrough, welche alsogleich (187½) zwei Danks'sche Versuchsöfen in Gang setzten. b. Hopkins, Gilkes and Comp. ebendaselbst, welche eine vollständige Hüttenanlage nach Danks'schem Principe errichteten, worin zwei Cupolöfen zum Vorschmelzen des Roheisens, 12 rotirende Oefen mit kräftigen Maschinen zum Luppenpressen und ein Luppenwalzwerk nach dem 3. Walzensystem enthalten sind. c. Die Erimus Iron Comp., gleichfalls in Middlesbrough, welche eine complete Hütte mit 12 Danks'schen Oefen bauten, zu der gegenwärtig noch die erforderlichen Vollendwalzwerke zur Fabrication des fertigen Stabeisens hinzukommen. d. Die North of England Industrial Iron Comp. hat auf ihren Werken bei Stockton 8 Danks'sche Oefen mit allen dazu erforderlichen Maschinen zur Erzeugung der Puddelschienen errichtet. e. Zu diesen an dem Flusse Tees oder dessen Nähe gelegenen Hütten hat R. Heath im Norden von Staffordshire 6 Danks'sche Oefen errichtet.

Wesentlich unterstützt wurden diese Unternehmungen durch den Umstand, dass gerade in der Zeit, als der Danks'sche Ofen im Jahre 1871 bekannt und durch die eigens zu dessen Untersuchung nach Amerika gesendete Commission empfohlen worden ist, nicht allein die Arbeitslöhne auf eine bisher unbekannt gewesene Höhe gestiegen sind, sondern dass die nöthigen Arbeitshände zur Befriedigung der gesteigerten Anforderungen auf den Puddelhütten absolut nicht zu haben waren. In letzterer Zeit hat allerdings ein grösserer Rückschlag in der Beschäftigung wie in der Prosperität der Eisenwerke stattgefunden, aber nichtsdestoweniger muss auch jetzt, und zwar mehr als je, jede Erleichterung oder Verwohlfeilerung, welche das mechanische Puddeln gewährt, mit allem Eifer ergriffen werden.

Bell sah sich jedoch zu dem Bekenntnisse gedrungen, dass die ursprünglichen Erwartungen von dem Danks'schen Maschinenpuddeln sich in England bisher nicht ganz erfüllt haben. Abgesehen von einigen Uebelständen in dem ursprünglichen Bewegungsmechanismus. die durch entsprechende Aenderungen grösstentheils gehoben worden sind, ist es hauptsächlich die geringe Dauer des inneren Ofenfutters, welche vom Anfange an und bis zur Stunde am meisten Anstand verursacht. Auf einer der genannten Anlagen ist deshalb das Danks'sche System nach einigen Betriebsmonaten wieder abgeworfen worden, während auf den übrigen zwar die Existenz von noch nicht überwundenen Schwierigkeiten zugegeben, aber dennoch in der Ueberzeugung fortgearbeitet wird, dass schliesslich ein entsprechender Erfolg erzielt werden wird. Es scheint diese echt englische Beharrlichkeit um desto mehr am Platze zu sein, als allenthalben zugegeben wird, dass die mit dem Danks'schen Maschinenpuddeln erzielte Eisenqualität, verglichen mit jener des Handpuddelns, eine vorzüglichere ist.

Ohne Zweifel wird jeder rationelle Eisenhüttenmann in wie ausserhalb Englands dem entschiedenen Vorgehen des Iron et Steel Institute, wie dem beharrlichen Verfolgen dieses wichtigen Gegenstandes von Seite mehrerer englischer Firmen seine volle Anerkennung nicht versagen. Von nicht minderem Interesse sind aber auch jene Versuche, welche neuerlichst mit dem Maschinenpuddeln nach einem von dem Danks'schen verschiedenen Principe in Angriff genommen worden sind.

Zu diesen Versuchen gehört das Verfahren von Riley und Henley, welches auf den Pontnewynydd Iron Works, in der Nähe von Pontypool, angewendet, und im I. Bde. Heft Nr. 2 des Journales vom Iron et Steel Institute, Seite 519, kurz beschrieben ist. Der Herd dieses Puddelofens besteht aus einer kreisrunden Pfanne mit schiefen Seitenwänden, welche zur Aufnahme der Sinter- oder Schlackensohle bestimmt ist. Diese Pfanne ruht auf einer verticalen Spindel u. kann durch einen einfachen Mechanismus in Rotation versetzt werden. Im Uebrigen ist dieser Puddelofen von einem gewöhnlichen wenig verschieden, nur sind die Umfangsplatten (der Mantel) in der Höhe des Bodens der genannten Pfanne durchbrochen, damit durch die zuströmende kalte Luft unter der Pfanne eine äussere Kühlung

derselben bewirkt werden kann. Es dürfte ohne weitere Beschreibung klar sein, dass mit einem solchen in horizontaler Ebene rotirenden Puddelherde die Puddelarbeit selbst wesentlich erleichtert ist. Es wurde diese Idee von dem gegenwärtigen Assistenten an der Leobener Bergakademie, Joseph v. Ehrenwerth, schon vor mehreren Jahren ausgesprochen, in Oesterreich patentirt und war auf der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 im Pavillon von Kärnten in einem Modelle zur Anschauung gebracht, daher es nicht wohl einzusehen ist, worin bei der Vorrichtung von Riley und Henley das Neue besteht und worauf diese ein englisches Patent genommen haben. Aus der englischen Beschreibung scheint überhaupt hervorzugehen, dass die Genannten mit der Anwendung des Verfahrens noch kaum über die ersten Versuchsstadien hinausgekommen sind.

Ungleich wichtiger als die soeben berührte Vorrichtung präsentirt sich beim ersten Anblick die von Pernot, welche seit Kurzem auf den bekannten Eisenhütten Petin u. Gaudet zu St. Chamond in Frankreich in Thätigkeit ist, und worüber vor der Gesellschaft der Civil-Ingenieure in Paris eine ausführliche Mittheilung, und nach dieser eine Notiz in „Iron" Nr. 67 vom 25. April 1874, S. 518 erfolgte.

Pernot wählte ebenfalls einen kreisrunden Puddelherd, welcher jedoch nicht in einer horizontalen, sondern in einer so stark nach der Arbeitsthür geneigten Ebene rotirt, dass ungefähr die Hälfte des Herdbodens, gegenüber der Arbeitsthür, von dem eine horizontale Lage einnehmenden geschmolzenen Eisen unbedeckt bleibt. Durch diese Aenderung in der Lage des rotirenden Herdes werden offenbar wesentliche Vortheile erreicht. Der vom Metallbade unbedeckt bleibende Herdtheil wird von der Flamme unmittelbar erhitzt und oxydirt, und durch dessen bei der Rotation beständig wieder unter das Eisenbad geführte Lage wird das Puddeln bewirkt, u. z. um so vollkommener, als bei der Rotation, theils durch Adhäsion, theils durch die Centrifugalkraft, das flüssige Eisen veranlasst wird, in einer dünnen Belegung am Herde aufzusteigen, wodurch die der Oxydation ausgesetzte Oberfläche desselben bedeutend vermehrt wird. Es ist in dieser Beziehung nahezu dasselbe erreicht wie bei dem Danks'schen Ofen.

Mit dem kreisrunden Herdboden ist an dessen Rande eine Kranzleiste verbunden, welche die Lager für mehrere Gleitrollen trägt, während im Centrum desselben rechtwinklig die Drehungsaxe befestigt ist. Unter dem Herdboden befindet sich, auf einem Wagengestelle mit zwei Paar Rädern von ungleichem Durchmesser ruhend, eine gleich dem Herdboden geneigte Eisenplatte, welche mit der ringförmigen Laufbahn für die Gleitrollen und mit dem Lager für die Drehungsachse versehen ist. Das Wagengestelle ruht mit seinen Rändern auf einer Eisenbahn, wodurch das Ganze sammt dem Herdboden auf der hinteren Seite des Ofens hinausgeschoben und resp. wieder eingefahren werden kann. Zur Vermittelung der Drehung des Herdes ist an der Kranzleiste eine Verzahnung angebracht, in welche eine Schraube ohne Ende eingreift, die ihrerseits mit Riemenscheiben in bekannter Art u. Weise in Rotation versetzt werden kann. Gewöhnlich macht der Herd während des Puddelns per Minute 5—6 Umdrehungen.

Die übrigen Einrichtungen des Ofens bleiben die eines gewöhnlichen Puddelofens, was insbesondere von der Arbeitsthüre gilt, daher nach erreichter Gaarung, wie bei einem Handpuddelofen die Luppen, und zwar stets vor der Arbeitsthüre, in beliebiger Grösse od. Anzahl gebildet und herausgeholt werden können. Das Drücken der Luppen, wie überhaupt die ganze weitere Procedur, bleibt sonach die gewöhnliche, wodurch die Anwendung dieses mechanischen Puddelns nach Pernot auf einer bestehenden Hütte, gegenüber dem Maschinenpuddeln nach Danks, ausserordentlich erleichtert ist.

Der erste nach Pernot's Principe auf den Hütten von Petin und Gaudet eingerichtete Versuchsofen war nur für Chargen von 300 Kilogrm. (6 Ctr.) berechnet; allein es zeigte sich bald, dass der ganze Verlauf des Processes sich mit Chargen zu 400 Kilogrm. gleich gut od. noch besser stellen müsse, wenn der rotirende Herd die nöthige Grösse erhält. Neuerlichst empfiehlt Pernot, dass diese Oefen zur Aufnahme von Chargen zu 800—1000 Kilogrm. eingerichtet werden, und glaubt, dass die Operation mit diesen grossen Chargen bei unverändertem Feuerraume gleich vollkommen verlaufen würde, indem die Hitze durch das rasche Verbrennen von Silicium und der Kohle des Roheisens, ähnlich wie bei dem Bessemern, wesentlich vermehrt werden müsste.

Das nach Pernot's Methode producirte Puddeleisen soll anerkannt von besserer Qualität sein, als das aus demselben Roheisen in einem gewöhnlichen Puddelofen dargestellte. Es bietet Pernot's Ofen in dieser Beziehung nahezu die gleichen Vortheile, wie Danks' Ofen, indem das mechanische Bearbeiten der flüssigen Eisenmasse bei diesen Oefen gleich vollkommen durch die regelmässige Rotation des Ofens bewirkt wird.

Die Oekonomie bei Pernot's Ofen ist ingleichen eine sehr günstige, da bei der gleichen Zahl von Arbeitshänden schon mit den bisherigen kleineren Oefen die Productionsmenge oft mehr als das Doppelte von einem gewöhnlichen Ofen erreicht. Der Kohlenverbrauch stellt sich bei Verarbeitung von grauem Roheisen nur auf 12 Hektoliter, wogegen in den gewöhnlichen Puddelöfen oft 16 bis 17 gebraucht werden. Der Herd leidet nicht so stark und ist viel leichter zu repariren als beim Danks'schen Ofen, was ein grosser Vortheil des

ersteren ist. Selbstverständlich können bei Pernot's Ofen, wie bei jenem von Danks, einzelne Theile mit Wasserkühlungen geschützt werden. Endlich soll auch der Metallverlust sehr gering sein, bei Chargen zu 500 Kilogrm. nicht mehr als 4 p. c. betragen, während er in den alten Oefen ungefähr 10 p. c. erreicht. (Oesterr. Ztschr. f. B.- u. Hüttenw. **22**. 239.)

J. B. Obernetter, *Herstellung positiver Bilder auf Glas durch Einstauben.* Von einem Negative schnell ein gutes Glaspositiv herzustellen, ist sicherlich oftmals das Verlangen eines Photographen. Die bisherigen Wege mit der Camera, Albuminplatten oder Chlorsilbercollodium erfordern mehr Einrichtung und sind umständlicher wie nachfolgende Methode. An einem Uebel leidet jedoch dieselbe auch, indem nämlich die erste Bedingung zum Gelingen ein heller Tag ist, besser noch Sonnenschein. An trüben Tagen ist die Zeitdauer des Copirens zu lange. Die Theorie ist die, dass Eisenoxydsalze durch das Licht zu Oxydulsalzen reducirt werden und letztere hygroskopisch sind, erstere hingegen nicht. Es lassen sich Eisensalze herstellen, welche ebenso empfindlich gegen das Licht sind, wie z. B. Chlorsilber, aber alle diese Salze haben theils beim Präpariren der Platten, theils beim Einstauben Eigenschaften, die ein leichtes Arbeiten nicht ermöglichen. Aus diesem Grunde übergeht Vf. diese fraglichen Verbindungen und beschreibt nur eine ganz einfache, immer sicher arbeitende Methode.

Die beste lichtempfindliche Lösung nach seiner Erfahrung ist folgende: Citronensaures Eisenoxyd 10 Grm., Citronensäure 5 Grm., Eisenchlorid (conc. Lösung) 2 Grm., Wasser 100 Grm. — Das citronens. Eisenoxyd pulverisirt man erst fein, dann giebt man die drei Ingredienzen in einen gläsernen Kochkolben, schüttet das Wasser zu und erhitzt unter beständigem Umschütteln bis zum Kochen, darauf lässt man so lange stehen, bis sich alles citronensaure Eisenoxyd gelöst hat, was in ca. 5 Min. der Fall ist. Nach dem Erkalten filtrirt man durch Papier und die Lösung ist fertig. Dieselbe hält sich einige Tage. Um eine Platte zu präpariren, putzt man selbe erst vorsichtig, am besten nur mit Kaolin und Wasser, erwärmt ein wenig, übergiesst sie mit der Lösung, lässt das Ueberflüssige in das Glas zurücklaufen und trocknet in horizontaler Lage in einem warmen Trockenofen. Nach 5—10 Min. ist die Platte spiegelglatt getrocknet; noch warm legt man sie in einem Copirrahmen auf das Negativ und exponirt, in der Sonne 8—10 Min., im Schatten ca. 1 Stunde. Nach dem Herausnehmen aus dem Copirrahmen überhaucht man die Platte schwach, wobei man bei sorgfältiger Beobachtung im auffallenden Lichte die Sättigung mit feuchter Luft an den durch das Licht reducirten Stellen der Platte leicht verfolgen kann. Ein in Graphit oder Eisenoxyd (Polirroth) getauchter Einstaubpinsel wird vorsichtig auf der Platte hin u. her bewegt, das Bild kommt rasch zum Vorschein und durch stossweises vorsichtiges Anblasen kann man jede beliebige Kraft erzielen. Es ist leichter eine solche Platte einzustauben, wie eine Chromplatte bei der Vervielfältigung von Negativen; man hat hierdurch noch den Vortheil, dass man Stellen, die einmal durch unvorsichtiges zu starkes Hauchen zu schwach wurden, durch trocknes Reiben mit einem reinen Pinsel wieder heller machen kann; man braucht nicht so viel Graphit auf der Platte zu haben, wie bei den Chromplatten, ganz wenig im Pinsel genügt. Das Schwarzwerden der Hände und Wäsche ist bei dieser Arbeit leicht zu vermeiden. Ist das Bild fertig eingestaubt, so übergiesst man es mit Rohcollodium, lässt selbes erstarren, schneidet an den Rändern ab und legt die Platte in eine flache Tasse mit Wasser. In 3—4 Minuten ist die Collodiumhaut mit dem Bilde flott und kann auf jede andere Glasplatte aufgezogen werden, genau so, wie bei der Vervielfältigung von Negativen. Will man das Bild auf der Glasplatte, auf welcher man einstaubte, lassen ohne es umzudrehen, so giesst man die lichtempfindliche Lösung recht dünn auf, indem man sie vor dem Uebergiessen mit drei Mal so viel Wasser verdünnt; nach dem Einstauben überzieht man mit Collodium, dem etwas Ricinusöl zugesetzt ist und lässt einfach trocknen. Die gelbliche Färbung wird nicht bemerkt. Nach dem Trocknen lässt sich gut firnissen. Auf diese Weise lassen sich schnell und billig Glasstereoskope herstellen. (Phot. Correspondenz; Phot. Arch. **15**. 127.)

Ueber die Respiration von Landpflanzen,

von

Jos. Boehm.

Es war und ist eine in der neueren Pflanzenphysiologie oft ventilirte Frage, mittels welcher Strahlen des Spectrums die Kohlensäure von grünen Pflanzen zerlegt werde.

Um sich über die diesbezüglichen Angaben aus eigener Erfahrung zu unterrichten, hat Vf., mit allerdings sehr beschränkten optischen Mitteln, seit einer Reihe von Sommern eine grosse Anzahl derartiger Versuche zuerst in kohlensaurehaltigem Wasser, später in kohlensäurehaltiger Luft gemacht.

Bei der Insolation der Blätter in einer aus Kohlensäure und Wasserstoff bestehenden Atmosphäre unter einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali hat Vf. constant gefunden, dass die Summe der unzerlegt gebliebenen Kohlensäure und des gebildeten Sauerstoffes nie vollständig der angewendeten Kohlensäuremenge entsprach.*

Dies veranlasste den Vf., die Zerlegung gasförmiger Kohlensäure durch grüne Blätter überhaupt einem möglichst sorgfältigen Studium zu unterziehen; denn nur dadurch, dass wir Schritt für Schritt jede Erscheinung bei diesem für alles organische Leben so fundamental wichtigen Processe verfolgen, und auf ihre Ursachen zurückführen, wird es uns vielleicht endlich gelingen, einen klaren Einblick in den bisher so räthselhaften Vorgang der Sauerstoffbildung durch grüne Blätter zu gewinnen.

Die Verlässlichkeit jedes Untersuchungsresultates hängt von der angewendeten Versuchsmethode ab. Diese muss um so sorgfältiger geprüft werden, wenn das gewonnene Resultat neu ist oder gar mit bisher gegoltenen Ansichten im Widerspruche steht.**

Bei den in Rede stehenden Versuchen kommt es vor allem darauf an, die Menge der Kohlensäure vor, — dieser und des gefundenen Sauerstoffes nach der Insolation auf das genaueste zu bestimmen. Vf. verfuhr dabei so:

Frisch abgeschnittene Fiederblätter von Juglans regia wurden unter Wasser von jedem adhärirenden Luftbläschen befreit, zusammengerollt und bis auf den Grund von mit Wasser gefüllten Absorptionsröhren eingeschoben. Die Länge der letzteren betrug 20—22 Cm., die der an ihren oberen und unteren Enden abgestutzten Blätter 10—13 Cm.

Die Absorptionsröhren wurden dann in Behälter von hinreichender Grösse unter Wasser getaucht, vollständig mit der Tags zuvor bereiteten Mischung von Wasserstoff und Kohlensäure gefüllt, mit der Daumenfläche verschlossen und in die Quecksilberwannen übertragen. Nach beiläufig 15—20 Minuten wurde ein Theil des Gases in mit Quecksilber gefüllte Röhren übertragen und das Ergebniss der eudiometrischen Analyse derselben (der „Probe") mit der Analyse des in den Absorptionsröhren zurückgebliebenen Gases nach dem Versuche verglichen.***

---

* Boussingault (C.-Bl. 1865. 632) fand bei seinen Respirationsversuchen (mit Kirschlorbeer- u. Eichenblättern) bald etwas mehr bald etwas weniger Sauerstoff als von der Kohlensäure des Versuchsgases verschwand, und zwar sowohl bei Verwendung von reiner Kohlensäure als wenn diese mit Stickgas, Wasserstoff oder atmosphärischer Luft verdünnt wurde.

** In der Beschreibung seiner Versuche wird sich Vf. übrigens möglichst kurz fassen. Er kann dies um so eher, als die bei derartigen Versuchen zu berücksichtigenden Fehlerquellen etc. in einer Abhandlung von W. Pfeffer („Die Wirkungen des farbigen Lichtes auf die Zersetzung der Kohlensäure in Pflanzen", Arbeiten des botanischen Institutes in Würzburg, herausg. von Sachs) in einer sehr lichtvollen Weise beschrieben sind.

*** Jene Röhren, welche bestimmt waren, dem Sonnenlichte oder im Dunkeln einer bestimmten Temperatur ausgesetzt zu werden, wurden mittels passender Glasnäpfchen aus der Quecksilberwanne gehoben.

Diese Methode ist wohl nicht absolut fehlerfrei, sichert aber bei sorgfältiger Durchführung doch Resultate von für unsere Zwecke völlig hinreichender Genauigkeit. Ausserdem dass dadurch die Entwickelung von (dem Leben der Pflanzen so schädlichen) Quecksilberdämpfen verhindert wird, darf man wohl annehmen, dass die procentische Zusammensetzung der „Probe" von der des in den Absorptionsröhren zurückgebliebenen Gases kaum merklich verschieden sei. Nach 15—20 Min. dürfte die Luft in den Intercellularräumen des Blattes mit der neuen Atmosphäre ziemlich ins Gleichgewicht getreten sein. Ebenso wird wohl auch das Gas der „Probe" und das in den Versuchsröhren von dem zurückgebliebenen Wasser durch Absorption und Diffusion in sehr annähernd gleicher Weise alterirt werden.

Vor der Analyse muss das Gas natürlich vom Wasser befreit werden. Vf. bewerkstelligte dies entweder durch wiederholtes Umleeren oder durch Ueberfüllung desselben in geeignete, mit Quecksilber gefüllte Röhren, in welche sie dann eingeschmolzen wurden. Letzteres geschah dann, wenn Vf. wegen Mangel an Apparaten und Zeit nicht in der Lage war, die Analysen der betreffenden Gase unverzüglich vorzunehmen.

Wie schon oben bemerkt, hat Vf. bei den sorgfältigst ausgeführten Versuchen und Analysen nie eine vollständige Uebereinstimmung zwischen dem Procentgehalte an Kohlensäure in dem angewendeten Gase vor, und der Summe von Kohlensäure und Sauerstoff nach der Exposition gefunden. Wenn diese Differenz in der Regel auch nicht sehr gross war, so musste es doch auffallen, dass sie immer auf derselben Seite lag, und dies um so mehr, weil ungeachtet der Gegenwart von (Kohlensäure absorbirendem) Wasser die Summe der unzerlegt gebliebenen Kohlensäure und des gebildeten Sauerstoffes der angewendeten Kohlensäure gegenüber zu gross ausfiel; in einzelnen Fällen betrug dieses Plus sogar zwischen 0,7 bis 0,8 C.-C.

Zur Erklärung dieser auffallenden Thatsache sind mancherlei Hypothesen denkbar.

Um zu erfahren, mit welchem Antheile an dem gefundenen Ueberschusse von Sauerstoff und Kohlensäure die in den Intercellularräumen und in dem Zellsafte* des Blattes enthaltenen Gase vielleicht participiren, operirte Vf. bei den ferneren Versuchen blos mit reinem Wasserstoffgase, welches aus dem Entbindungsapparate direct in die mit Wasser und den Blättern gefüllten Versuchsröhren geleitet wurde, erhielt aber in den verschiedenen Fällen die buntesten Resultate. Die „Proben" enthielten kaum nachweisbare Spuren von Kohlensäure, nie aber Sauerstoff. Nach der Insolation fand Vf. stets eine geringe Menge von Kohlensäure, indess der Gehalt an Sauerstoff ein sehr variabler war. Bisweilen fehlte derselbe ganz (s. Schluss d. Abhandlung), meist waren nur Spuren vorhanden, in seltenen Fällen aber übertraf dessen Menge das Volumen des zum Versuche verwendeten Blattes. So stand Vf. denn vor einem scheinbar ganz unlösbaren Räthsel, bei welchem blos das zweifellos war: dass das als Ueberschuss gefundene Gas aus dem Blatte stammen musste.

Dies veranlasste ihn, sein Augenmerk zunächst der in der Pflanze enthaltenen Luft zuzuwenden. Ueber die hierbei gewonnenen Resultate wird er nächstens berichten; eine kurze diesbezügliche Mittheilung ist bereits früher (C.-Bl. 1873. 50) gebracht worden.

Um die in den Pflanzen enthaltene Luft zu eudiometrischer Untersuchung zu gewinnen, bediente sich Vf. u. a. der Toricellischen Leere. Es wurden Zweige od.

---

*Den Absorptionscoëfficienten des Inhaltes assimilirender Zellen für Gase kennen wir nicht; dass derselbe sich für Sauerstoff und Kohlensäure möglicher Weise ähnlich verhalte wie die Blutkörperchen, ist allerdings nicht wahrscheinlich, aber auch von vornherein nicht ohne Weiteres als absurd zurückzuweisen. Im Zellsafte sind auch kohlensaure Salze enthalten, welche entweder durch Aufnahme oder Abgabe von Kohlensäure die Quantität und Qualität des Versuchsgases etwas ändern können.

Blätter an einem blanken weichen Eisendrahte befestigt, in über barometerlange, mit Quecksilber gefüllte Eudiometer eingeführt. Anfangs entwichen aus dem Versuchsobjecte natürlich viele Luftblasen, aber zu des Vfs. nicht geringen Erstaunen wollte die Gasentwickelung aus denselben gar kein Ende nehmen. Ein 8,7 Grm. schwerer Zweig entband innerhalb 4 Tagen 11,3 C.-C. Gas, welches grösstentheils von Kali absorbirt wurde.

Vf. hat vor einer Reihe von Jahren gezeigt, dass in todten, unter Wasser getauchten Landpflanzen Buttersäuregährung auftritt. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass ein Gleiches auch bei den in Rede stehenden Versuchen der Fall sei, Das Fehlen von Wasserstoff in dem entbundenen Gase spricht nicht gegen diese Annahme (bei gährenden Hülsenfrüchten wird anfangs ebenfalls meist nur reine Kohlensäure ausgeschieden), wohl aber der Umstand, dass die Gasentwickelung unter besagten Umständen allsogleich auftritt, während bei der Buttersäuregährung dies erst dann der Fall ist, nachdem die Objecte 2 – 3 Tage lang unter Wasser gelegen sind.

Um dem allfälligen Gedanken an eine Aufspeicherung von durch irgend welche Ursache im Pflanzenleibe verdichteter Kohlensäure zu begegnen, lässt Vf. nicht unerwähnt, dass die Kohlensäureentwickelung auch sofort erfolgt, wenn die Pflanzen bei gewöhnlichem Drucke unter Quecksilber getaucht werden.

Wenn auch nicht wahrscheinlich, so wäre es doch auch nicht absolut unmöglich, dass in den Landpflanzen eine Substanz enthalten sei, welche mit Quecksilber oder Quecksilberdämpfen in Berührung sich irgendwie verändern und dabei Kohlensäure abspalten würde. Wurden jedoch getrocknete Zweige unter Quecksilber gebracht, so unterblieb bei gewöhnlichem Drucke die Gasentwickelung ganz, in der Torricellischen Leere entwich nur eine der Grösse des Objectes entsprechende Luftmenge. Ein Gleiches war auch der Fall bei in kochendem Wasser oder heissem Wasserdampfe getödteten Zweigen.

Nach diesen Ergebnissen konnte es nicht dem geringsten Zweifel mehr unterliegen, dass die beschriebene Erscheinung eine Function des Zelllebens der Versuchsobjecte sei.

Die Lebensprocesse sämmtlicher Organismen wickeln sich auf Kosten von Kräften ab, welche durch Oxydation organischer Stoffe geliefert werden. In der Luft oder im Wasser lebende Thiere* sterben in sauerstofffreien Medien unverzüglich. Von grünen Landpflanzen ist bekannt, dass sie im Dunkeln in sauerstofffreier Atmosphäre bald zu Grunde gehen, während sie sich unter Einwirkung des Lichtes lange erhalten können. Man setzt voraus, dass sie sich im letzteren Falle den zum Leben unentbehrlichen Sauerstoff aus der in den Intercellularräumen vorhandenen Kohlensäure bereiten.

Eine von dem Vorhandensein freien Sauerstoffes unabhängige Existenz führen die Hefezellen. Adolf Mayer** gebührt das Verdienst, auch diesen Fall unter das allgemein als Existenzbedingung der Organismen geltende Gesetz gebracht und dadurch zugleich unsere Einsicht in das Wesen der Gährung ausserordentlich gefördert zu haben. Die Hefezellen schaffen sich die zur Vollziehung ihres Lebensfunktionen nöthigen Kräfte durch „innere" Verbrennung, — bei der geistigen Gährung durch Spaltung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol.

In Folge der mannigfachen Untersuchungen von Hoffmann, Bail etc., insbesondere aber durch jene von Reess*** ist bekannt, dass sämmtliche Pilze, welche die

---

*Ueber die Art und Weise der Respiration von Eingeweidewürmern etc. liegen, nach dem Vf., keine Untersuchungen vor.

** Adolf Mayer, Untersuchungen über die alkoholische Gährung. Poggendorf's Ann. 142. 393 und Landw. Versuchs-Station 14. 1871

*** Max Reess, botanische Untersuchungen über die Alkoholgährungspilze, Leipzig 1870.

Alkoholgärung bewirken, sich auf geeigneter Unterlage an der Luft nicht nur cultiviren lassen, sondern nur in diesem Falle zur Fruchtbildung gelangen.

In Erwägung dieser Thatsachen schien es nun sehr wahrscheinlich, dass die Kohlensäureentwickelung aus lebenden Zweigen und Blättern unter Quecksilber nicht durch letzteres an sich, sondern nur deshalb veranlasst wird, weil in ihm die Pflanzen vom Sauerstoffe abgesperrt sind. Diese Vermuthung wurde auch durch den Versuch vollkommen bestätigt. Aus entrindeten Syringazweigen erfolgt in sauerstofffreier Atmosphäre unter günstigen Temperaturverhältnissen eine recht lebhafte Entwickelung von Kohlensäure.*

Mit diesem Ergebnisse war auch das oben erwähnte Räthsel über die Differenz zwischen der Kohlensäuremenge vor, und der Summe des Kohlensäure- und Sauerstoffquantums nach der Insolation mit einem Schlage gelöst und die Provenienz des Ueberschusses in letzterem Falle aufgeklärt. Es wurden nun folgende Versuche gemacht:

Nachdem die mit grünen Blättern, Wasserstoff oder Kohlensäure gefüllten Absorptionsröhren in den Quecksilberwannen aufgestellt waren, wurde der Stand des Quecksilbers vorläufig notirt, das Gaszimmer verdunkelt und meist nach 30—45 Min. definitiv abgelesen. Dabei zeigte es sich ausnahmslos, dass das Gasvolum nicht nur nicht, wie es in Folge der Abkühlung der beim Zusammenstellen erwärmten Apparate normaler Weise hätte geschehen sollen, verkleinert, sondern im Gegentheile etwas vergrössert war. Die Absorptionsröhren wurden dann mittels Glasnäpfchen aus dem Quecksilber gehoben, theils direct, theils unter schwarzen Tuchhüllen, während 6—7 Stunden dem Sonnenlichte exponirt, sodann wieder in das Gaszimmer übertragen und in der früheren Ordnung aufgestellt. Ueber die während der Exposition verdunkelten Röhren wurde bis zur Ablesung, welche wegen der grossen Erwärmung während der Insolation nie vor einer Stunde erfolgte, ein schwarzes Tuch gebreitet.

Bei 8 Versuchsreihen, welche Vf. mit Blättern von Juglans regia Platanus orientalis, Fraxinus Ornus, Syringa vulgaris Quercus Cerris, Acer Pseudoplatanus, Cydonia vulgaris und Salix fragilis gemacht hat, war die Volumvergrösserung der Gase in den dem Lichte ausgesetzten Apparaten wohl eine sehr geringe aber constante, während dieselbe in den verdunkelten Apparaten stets eine sehr auffällige war und nicht selten 4—5 C.-C. betrug.** Im ersteren Falle schafft sich die Pflanze die zu ihren Lebensfunctionen nothwendige Kraft durch innere Verbrennung unter Kohlensäurebildung nur so lange, bis aus dieser und der in dem Blatte enthaltenen Kohlensäure so viel Sauerstoff erzeugt wurde, als zur normalen Respiration nothwendig ist. Diese Menge ist aber eine sehr geringe,*** da die auf seine Kosten gebildete Kohlensäure neuerdings zerlegt wird etc.

---

* Vf. hat seine Ansicht über die vollständige Analogie zwischen der Function von Hefezellen und der von beliebigen anderen lebenden Landpflanzen in sauerstofffreien Medien habe bereits (a. a. O.) in folgendem Satze ausgesprochen: Ob dabei auch Alkohol gebildet werde, müssen spätere Untersuchungen lehren." Nach einer Correspondenz von A. HENNINGER aus Paris ist dies nicht mehr nothwendig. PASTEUR hat bereits in unter Wasser getauchten grünen Pflaumen und Rhabarberblättern Alkohol nachgewiesen. Die Function lebender Landpflanzen in sauerstofffreien Medien gleicht also vollständig jener der gewöhnlichen Hefezellen bei der Selbstgährung.

** BOUSSINGAULT's Angaben über die Aenderung des Gasvolumens bei ähnlichen, aber zur Lösung anderer Fragen angestellten Versuchen stimmen mit Verf's. Beobachtungen nicht überein. So blieb z. B. bei einem am 17. Aug. 1864 in reiner Kohlensäure gemachten Versuche das Gasvolumen nach zehnstündiger Insolation unverändert, während bei einem anderen derartigen Versuche am 7. Juli 1864 in einer Mischung von Kohlensäure und atmosphärischen Gasen nach 4 Stdn. eine Volumzunahme von 1,9 C.-C. beobachtet wurde. Die durchgehends geringen Volumdifferenzen, welche PFEFFER bei seinen zahlreichen und musterhaft durchgeführten Versuchen in mit atmosphärischer Luft stark verdünnter Kohlensäure gefunden hat, sind in Bezug auf das ursprüngliche Volumen öfters negativ als positiv.

*** In bereits ausgewachsenen Blättern scheint kein Sauerstoff fixirt zu werden, wie dies z. B. bei der Keimung der Fall ist.

Es schien wahrscheinlich, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der bei der inneren Verbrennung gebildeten Kohlensäure von der Grösse der Versuchsblätter* abhänge. Es zeigte sich jedoch bald, dass dies bei Weitem nicht immer und nie vollständig der Fall ist.

So weit war Vf. mit seinen Untersuchungen bis zum Schlusse des Sommers 1871 gekommen. Die Ferienmonate der zwei folgenden Jahre benutzte er, um einige weitere Fragen, welche sich in Folge der bisher festgestellten Thatsache von selbst aufwarfen, zu beantworten. Die Zusammenstellung der Apparate wurde bei den meisten Versuchen gegen 7 Uhr früh in Angriff genommen, so dass die Exposition gegen 9 Uhr beginnen konnte. Als Versuchsobjecte wurden ausschliesslich frisch gepflückte Fiederblätter von Juglans regia verwendet. Zur Bestimmung der Temperatur in den direct und in den unter einer undurchsichtigen Decke insolirten Apparaten wurden in zwei in gleicher Weise wie die Absorptionsröhren gefüllte kleine Glascylinder kurze Thermometer eingeschoben und neben den ersteren aufgestellt. Vf. bemerkt noch, dass sein Quecksilbertisch die gleichzeitige Analyse von 10 Gasen (nach der Bunsen'schen Methode) gestattet. Bei der grossen Anzahl der nothwendig gewordenen Versuche war eine solche Einrichtung unerlässlich.

Die Resultate der Versuche u. Analysen hat Vf., vorzüglich aus typographischen Gründen, am Schlusse der Abhandlung tabellarisch zusammengestellt. Sämmtliche Gasvolumina sind auf eine Temperatur von 0°C. und auf 760 Mmtr. Quecksilberdruck reducirt.

Die Tabelle I. enthält die Resultate einer Versuchsreihe von Juglans-Blättern in Wasserstoff an der Sonne unter Wasser**. Die Temperatur des Kühlwassers stieg bis 32°C., die in dem Rohre mit dem Thermometer (und somit wohl auch in den Absorptionsröhren) bis zu 33°C.

---

* Bei jedem der beschriebenen Versuche wurde die gebildete Kohlensäure mit Kali absorbirt u. bei allen insolirten Apparaten nach Einlass von Knallgas in die Eudiometer auch auf die Gegenwart von Sauerstoff geprüft.

* Das Volumen der Versuchsblätter wurde durch Einschieben dieser in die über die Hälfte mit Wasser gefüllten Absorptionsröhren bestimmt.

** In den direct insolirten lufthaltigen, mit Quecksilber abgesperrten Röhren steigt die Temperatur an heissen Sommertagen oft über 40° C. Um dies zu verhindern, wurden die Apparate dort, wo es nothwendig war, in mit Wasser gefüllte Glascylinder eingesenkt. Einem allfälligen Aufsteigen der Röhren wurde durch Einklemmen derselben in die Glasnäpfchen mittels Kork vorgebeugt.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Wasserfreies krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul erhält man nach T. Bolas durch Vermischen einer kalten gesättigten Lösung von Eisenoxydulsulphat mit dem neunfachen Vol. conc. Schwefelsäure. Es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe8_2O_7$ (*Eisenoxydulanhydrosulphat* oder *pyroschwefels. Eisenoxydul*), welcher an feuchter Luft Wasser anzieht, bis er die Zusammensetzung $FeSO_4,6\,H_2O$ erreicht (Chem. N. **28.** 324; Journ. Chem. Soc. [2] 12. 212; Ann. Chem. Pharm. **172.** 106.)

Ueber das Wolfram und dessen Chlorverbindungen, von C. G. de Laval. Vf. hat die Ergebnisse früherer Untersuchungen von Blomstrand bestätigt und dieselben Verbindungen WCl_6, WCl_5 oder W_2Cl_{10}, WCl_4O u. WCl_2O_2 dargestellt und analysirt. (Ber. Chem. Ges. **6.** 1464.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 32. **Chemisches** 12. August 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Respiration von Landpflanzen, von Jos. Boehm. (Forts. folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. L. Soret, Ueber die *Diffusion des Lichtes* und die *Erleuchtung durchscheinender Körper.* (C. r. **79.** 35.)

Joubert, Ueber die *Phosphorescenz des Phosphors, des Schwefels und des Arsens.* (C. r. **78.** 1853.)

D. Gernez, Ueber die *Verdampfung von Flüssigkeiten* bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes. (C. r. **78.** 1848.)

G. Hagen, Ueber den *Widerstand der Luft gegen Planscheiben,* die in normaler Richtung gegen ihre Ebene bewegt werden. (Pogg. Ann. **152.** 95.)

H. Laspeyres, Ueber die bisherigen und einen neuen *Thermostaten.* (Pogg. Annal. **152.** 132.)

A. Terquem, Ueber die Umgestaltung des *Vibroskopes* in ein Tonometer und über dessen Anwendung zur Bestimmung der absoluten Anzahl von Schwingungen. (Pogg. Ann. **152.** 158.)

A. W. Wright, Ueber einen einfachen Apparat zur *Erzeugung von Ozon* durch Elektricität von hoher Spannung. (Pogg. Ann. **152.** 162; C.-Bl. 1872. 546.)

3. Anorganische Chemie.

A. Mermet, Ueber einen *Apparat zur continuirlichen Darstellung von Chlor* in der Kälte. Derselbe besteht aus zwei Ballons mit Tubulatur nahe am Boden. In den einen bringt man eine hinreichend hohe Schicht von zerstossenem Glas und darüber nussgrosse Kugeln von Chlorkalk, welche man sich dadurch bereitet, dass man den käuflichen Chlorkalk mit Wasser zu einem dicken Breie anrührt, denselben in die gewünschte Form bringt und dann an der Luft trocknen lässt. Der andere Ballon wird mit einer Mischung von 3 Thln. conc. Salzsäure und 1 Thl. Wasser gefüllt. Der erste Ballon ist mit einem Kautschukstopfen, welcher ein Gasableitungsrohr trägt, verschlossen; über letzteres ist ein Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschoben. Sobald man den Quetschhahn öffnet, dringt die Salzsäure von unten her durch das Gas und die Chlorentwickelung beginnt mit der gleichen Regelmässigkeit wie die Entwickelung von Kohlensäure aus Marmor. Da die Chlorkalkkugeln beim Trocknen an der Luft Kohlens. absorbiren, so ist das Chlorgas mit etwas Kohlensäure gemengt. Man befreit es davon, indem man das Gas durch eine mit trocknem Chlorkalk gefüllte Röhre streichen lässt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21.** 541.)

E. Peligot, Ueber die *Krystallisation des Glases.* (Bull. Soc. d'Enc. [3] **1.** 342.)

4. Organische Chemie.

H. Vohl, Ueber die Einwirkung der conc. *Schwefelsäure auf organische Substanzen.* Bei Gelegenheit des Transportes grosser Mengen conc. Schwefelsäure waren einige Ballons

zerplatzt und hatten das Holzwerk des Schiffes, in welchem die Säure verpackt war, zerstört. Zugleich aber waren auch Eisentheile an Stellen des Schiffes, welche mit der Schwefelsäure in keine directe Berührung gekommen waren, zerstört worden. Vf. hat Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob hierbei flüchtige Substanzen auftreten. Es wurden 2 Pfd. Stroh (Häcksel) in einer geräumigen tubulirten Retorte mit conc. (66° B.) Schwefelsäure übergossen, aber nur so viel Säure zugegeben, dass das Stroh von derselben benetzt war. Es trat sofort Verkohlung unter lebhafter Erwärmung und unter Entwickelung saurer, stechend riechender Dämpfe ein. Schweflige Säure konnte durch den Geruch nicht wahrgenommen werden. Nachdem die Tubulatur mit einem Glasrohre, welches beinahe bis auf die Mischung reichte, versehen war, wurden die sauren Dämpfe mittels Aspiration durch eine Auflösung von reinem Kali gesaugt und dieses Saugen 4 Stunden unterhalten. Die Untersuchung ergab, dass die Kalilösung neben geringen Mengen von Chlor u. schwefliger Säure erhebliche Mengen von Ameisen-, Essig- und Metacetonsäure aufgenommen hatte. Nachdem die Mischung der Schwefelsäure mit dem Stroh 2 Tage gestanden hatte, wurden die sauren flüchtigen Producte abermals untersucht, wobei sich ergab, dass die Entwickelung der organischen flüchtigen Säuren abgenommen, dagegen das Auftreten der schwefligen Säure zugenommen hatte. Nach 4 Tagen entwickelte die Mischung so stark schweflige Säure, dass dieselbe sofort durch den Geruch zu erkennen war. Es wurde nun dasselbe Experiment mit Korbweiden-, Tannen- und Eichensägespänen wiederholt und fast ganz gleiche Resultate erhalten. Vf. bemerkt noch, dass diese Versuche sämmtlich ohne künstliche Erwärmung und bei einer Lufttemperatur von +9° R. angestellt wurden. (Pol. Journ. **212**. 518.)

Grimaux hat in Folge der Untersuchung von Steiner (C.-Bl. 1874. 339) seine Versuche über die Einwirkung von *Brom auf Methylacetat* von Neuem wiederholt und ist genau zu denselben Resultaten gekommen wie früher. Brom übt in der Kälte keine Einwirkung auf den reinen Aether aus, beim Erhitzen auf 170°, wie es Steiner gethan, bilden sich nicht die von Diesem beschriebenen Körper, sondern nur Brommethyl u. Bromessigsäuren. St. hat jedenfalls mit acetonhaltigem Methylacetat gearbeitet, und diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass er die Mischung von Brom mit dem Aether unter guter Abkühlung gemacht, während Brom sich ganz ohne Vorsichtsmaassregeln mit Methylacetat mischen lässt, Aceton dagegen heftig davon angegriffen wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 329; Ber. Chem. Ges. **7**. 738.)

Personne, Ueber das *Chloralid*. Vf. hat unter zahlreichen Umständen, besonders bei der Bereitung von wasserfreiem Chloral die Bildung des von Städeler beschriebenen Chloralids beobachtet. Dasselbe siedet constant bei 275° und schmilzt schon unterhalb 100°. Die Constitution des Körpers muss sehr verschieden von der des Chloralhydrates sein; denn es giebt mit Kali behandelt direct Chlorkalium und nur Spuren von Chloroform. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 529.)

E. Reboul, Ueber die *Propylenchlorobromüre* und *normalen Propylglykol*. In einer früheren Notiz (C.-Bl. 1873. 466) hat Vf. mitgetheilt, dass die vier theoretisch möglichen Propylenchlorüre wirklich existiren. Von den entsprechenden fünf möglichen Chlorobromüren ist bis jetzt nur eins bekannt, nämlich $CH_2Br—CHCl—CH_3$; dasselbe wurde von Friedel und Silva durch Wechselzersetzung von gewöhnlichem Propylenbromür u. Quecksilberchlorid erhalten. Die vorliegende Mittheilung hat den Zweck, auch mit den übrigen vier isomeren Verbindungen bekannt zu machen.

Chlorobromür des normalen Propylens, $CH_2Br—CH_2—CH_2Cl$. Rauchende Bromwasserstoffsäure (Lösung gesättigt bei +12° bis +15°) verbindet sich schon in der Kälte, obgleich langsam, mit Allylchlorür. Es ist angemessen, in einem geschlossenen Gefässe auf 100° 7 bis 8 Stunden lang zu erhitzen. Das gewaschene Product, welches noch eine beträchtliche Menge unveränderten Allylchlorürs enthält, wird durch fractionirte Destillation gereinigt. Man trennt es auf diese Weise leicht von einem schweren, in Wasser unlöslichen Oele, welches bei 140—141° (bei 0,746 Mmtr.) siedet, das spec. Gew. 1,63 bei +8° hat und durch alkoholisches Kali in der Wärme in Aethylallyläther umgewandelt wird. Ausser dem genannten normalen Chlorobromür entsteht bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure noch ein zweites Chlorobromür $CH_3—CHBr—CH_2Cl$, dessen Bildung leicht vorauszusehen ist; es tritt indess im Verhältnisse zu dem erstgenannten nur in geringer Menge auf, so dass es dem Vf. bei der unbedeutenden Menge Material, über welche er verfügen konnte, nicht möglich war, dieses Nebenproduct in genügender Reinheit darzustellen, um den Siedepunkt genau zu bestimmen. Das normale Chlorobromür entsteht auch, wenn man das normale Bromür mit Quecksilberchlorid erhitzt und dabei Sorge trägt, die Einwirkung nicht zu weit zu treiben. Durch eine Reihe fractionirter Destillationen trennt man es von dem zugleich entstehenden Chlorür (117°) und noch unverändertem Bromür (165°).

Chlorobromür, $CH_3—CClBr—CH_3$. Dieses intermediäre Product zwischen dem Allylendibromhydrate oder Methylbromacetol $CH_3—CBr_2—CH_3$ und dem Allylendichlorhydrate od. Methylchloracetol wird sehr leicht erhalten, wenn man in der Kälte eine sehr conc. Lösung von Bromwasserstoffsäure auf das Chlorpropylen $CH_2=CCl—CH_3$ des Methylchloracetols

einwirken lässt. Ein oder zwei Rectificationen liefern es im Zustande vollständiger Reinheit. Sein Isomeres $CH_2Br-CHCl-CH_3$ bildet sich hierbei nicht, wenigstens nicht in wahrnehmbarer Menge. Die Verbindung hat das spec. Gew. 1,474 bei 21°, siedet bei 93—95,5° (0,745 Mmtr.) und zersetzt sich mit alkoholischem Kali in das Chlorpropylen $CH_2-CCl-CH_3$.

Chlorobromür, $CH_3-CH_2-CHClBr$. Vf. hat schon angegeben, dass bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf gewöhnliches Brompropylen ein bei 110—112° siedendes Chlorobromür entsteht, welches der hier genannte Körper ist. Seitdem hat er festgestellt, dass dasselbe Chlorobromür auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chlorpropylen (aus dem Chlorobromür FRIEDEL's) entsteht. Dieses Chlorpropylen ist ein Gemenge aus dem Chlorpropylen $CH_2=CCl-CH_3$ und einem anderen in geringerer Menge. In der Kälte mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, giebt es reichliche Mengen des Chlorobromürs $CH_3-CClBr-CH_3$; aber wenn man das, was der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure entgangen ist, auf 100° im geschlossenen Rohre mit einer neuen Menge Bromwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man reichliche Quantitäten des bei 110° siedenden Chlorobromürs, während das Chlorpropylen des Methylchloracetols nichts Aehnliches zeigt. Das gewöhnliche Brompropylen ist sehr wahrscheinlich auch ein Gemenge aus 2 Isomeren. — Das Chlorobromür, $CH_3-CH_2-CHClBr$, ist eine Flüssigkeit von 1,60 spec. Gew. bei 20°, siedet bei 110° und giebt mit alkoholischem Kali ein Chlorpropylen.

Wenn man den vier Propylenchlorüren durch Natrium die 2 Atome Chlor entzieht, so fragt es sich, ob man dadurch isomere Propylene erhält. Da das Natrium auf die Bromüre besser als auf die Chlorüre einwirkt, so dehnte Vf. seine Versuche auf die Bromüre

$CH_3-CBr_2-CH_3$ (115°), $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$ (165°) u. $CH_2Br-CHBr-CH_3$

aus, welches letztere das gewöhnliche Bromür (143°) ist. Das erstgenannte giebt sein Brom leicht ab, wenn man es 7—8 Stunden lang auf 160° mit einem geringen Ueberschusse von Natrium in einem sehr starken, geschlossenen, vorher von Luft befreiten Rohre erhitzt. Man sammelt das Gas über Quecksilber und leitet es darauf in Brom. Das so entstandene Bromür siedet bei 143° und hat alle Eigenschaften des gewöhnlichen Propylenbromürs. Das normale Bromür (165°), auf dieselbe Weise behandelt, wird viel schwerer zersetzt und verlangt eine höhere Temperatur, sowie längere Erhitzungsdauer. Das dabei erhaltene Gas giebt mit Brom nicht wieder das normale, sondern das gewöhnliche Bromür. Es ist überflüssig hinzuzufügen, dass das gewöhnliche Propylenbromür auch gewöhnliches Propylen giebt (143°), welches mit Brom das primitive Bromür regenerirt.

Wenn hiernach die Atomgruppen CH_3-C-CH_3 und $CH_2-CH_2-CH_2$ in freiem Zustande keine Beständigkeit besitzen, so wird ihre Gruppirung doch in keiner Weise modificirt, wenn man nach der Entfernung des Broms letzteres durch eine äquivalente Atomgruppe ersetzt; Vf. hat dies wenigstens für den zweiten Fall dargethan, indem er das normale Propylenbromür mit trocknem essigs. Silber und Eisessig nach der Methode von WURTZ erhitzte, wobei die 2 Mol. Brom gegen $(C_2H_3O_2)_2$ ausgetauscht werden, unter Entstehung eines öligen Diacetates, $CH_2.C_2H_3O_2-CH_2-CH_2.C_2H_3O_2$, welches bei 210° (corr.) siedet. Dies ist das *normale Propylen-Diacetat*, isomer mit dem Diacetate von WURTZ, welches bei 186° siedet. Es ist in 8—10 Vol. Wasser löslich und bildet sich auch gemengt mit dem Monoacetat durch Einwirkung des Bromürs auf essigs. Kali in alkoholischer Lösung. Auf die gewöhnliche Weise durch Barythydrat verseift, giebt es *normales Propylglykol* als syrupartige, bei 216—217° (corr.) siedende Flüssigkeit. Da Vf. ein Verfahren gefunden hat, welches gestattet, das Allylbromür fast gänzlich in normales Propylenbromür umzuwandeln, so ist es ihm gelungen, aus 200 Grm. des letzteren etwa 50 Grm. reines normales Propylglykol zu erhalten. Er gedenkt später auf dieses Homologe des Glykols zurückzukommen. (C. r. 78. 1773.)

Ed. Dubois, Ein neues Verfahren zur *Darstellung von Bromcampher*. Dasselbe beruht, wie alle übrigen, die seit der Entdeckung des Bromcamphers bekannt geworden sind, auf der vorgängigen Herstellung eines Bromadditionsproductes $C_{10}H_{15}BrO + BrH$, welches man dann in Bromcampher u. in Bromwasserstoffsäure spaltet, $C_{10}H_{15}BrO + BrH$. Während indess die genannten Processe theoretisch alle einander sehr ähnlich sind, sind sie doch bei der Ausführung keineswegs in gleicher Weise vortheilhaft. Bei dem gleich anzugebenden Verfahren des Vfs. erfolgt die directe Verbindung des Broms mit dem Campher sehr regelmässig, und das erhaltene Product, auf 100° erhitzt, spaltet sich sehr glatt in Bromcampher und Bromwasserstoffsäure. Es bilden sich wenig Nebenproducte, die Ausbeute ist reichlich und die Reinigung leicht. Man bringt in einen Ballon 75 Grm. Campher und setzt auf einmal 80 Grm. Brom hinzu. Beide Substanzen verbinden sich unter leichter Temperaturerhöhung und die Masse wird flüssig. Nach 2—3 Stunden, wenn das Product wieder erstarrt ist, verbindet man den Ballon mit einer Vorlage, die mit einem Gefässe zur Condensation der Bromwasserstoffsäure in Verbindung steht. Man erhitzt auf 100° im Wasserbade. Sobald die Einwirkung erfolgt, beginnt eine heftige Entwickelung von Bromwasserstoffgas, wodurch etwas Brom mit hinweggerissen wird; nach einigen Minuten aber mässigt sich die Wirkung und geht weiterhin in so regelmässiger Weise von Statten, dass man den Vorgang kaum zu überwachen braucht. Es existirt hierbei keine Gefahr der Explosion, wenn man für die angegebenen Mengen Gefässe von etwa 1 Lit. Inhalt anwendet. Der Process geht

glatt zu Ende und es ist zweckmässig, gleich hintereinander mehrere zuvor präparirte Gefässe mit der Vorlage zu verbinden. Der Inhalt dieser Ballons wird dann in einer Schale mit einer Wärmelösung von kohlens. Natron behandelt und in siedendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich schöne weisse, mehrere Centimeter lange Nadeln von reinem Bromcampher ab. (L'instit. 1874. 2|3.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

J. Trapp, Ueber das *ätherische Oel des Sumpfporstes (Ledum palustre L.).* In den Sommermonaten der Jahre 1869, 70 und 71 wurden grosse Mengen der Blüthen dieses Strauches der Destillation im Dampfapparate unterworfen und mehr als ein Kilogramm flüchtigen Oeles gewonnen. Dieses Oel ist im frischen Zustande dickflüssig, gelblich, leichter als Wasser, von durchdringendem, und kopfeinnehmendem Geruche. An der Luft erstarrt ein grosser Theil des Oeles zu einer krystallinischen Masse, welche in 25proc. Alkohol beim Erwärmen leicht löslich ist und in prachtvollen, glänzenden und farblosen Prismen krystallisirt. Nimmt man dazu hohe Bechergläser und lässt die alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man 2—3 Zoll lange prismatische Krystalle von seltener Schönheit. Der flüssige Theil des frischen Ledumöles bleibt in verschlossenen Flaschen einige Zeit flüssig; nach und nach aber wird es dickflüssig, wie Ricinusöl, und erstarrt nach einigen Monaten zu einer durchscheinenden Masse, in welcher sich ebenfalls Krystalle bilden, die aber so sehr von einer gallertartigen Substanz umschlossen sind, dass das Ganze wie Leim aussieht und weder durch Erwärmen des Glases, noch durch Alkohol aus demselben herauszubringen ist. Man muss das Glas zerschlagen, um die Masse zu entfernen. Lässt man die zerkleinerten, gallertartig-zitternden, durchsichtigen Stücke dieser Masse an der Luft liegen, so bedecken sie sich allmälig mit einer weissen undurchsichtigen Schicht, welche die ganze Masse durchdringt und diese in das feste ätherische Oel verwandelt. Hieraus ist zu entnehmen, dass das Ledumöl nur im frischen Zustande flüssig ist, alsbald aber sich in ein festes Oel verwandelt. Dieses feste Oel (Ledumcampher) bildete den Gegenstand der Untersuchung. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in prachtvollen Prismen, hat einen unangenehmen Geruch, beissenden Geschmack, ist beim Erhitzen vollständig flüchtig und unlöslich in Wasser. Mit Jod und Brom verpufft es; ebenso wird es heftig durch Chlor zersetzt und in eine schwarze Masse verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos; wird aber zu dieser Lösung etwas Salpetersäure hinzugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll violet (ganz ähnlich der Reaction auf Strychnin mittels rothen chromsauren Kalis und Schwefelsäure, nur viel dauernder). Die Krystallisationsfähigkeit dieses Ledumcamphers ist ausserordentlich gross: dass, wenn man einige Grane desselben in einen grossen trockenen Kolben schüttet, Aether zugiesst, den Kolben mit der Lösung überall ausschwenkt und diese ausgiesst, — sich die inneren Wände des Kolbens alsbald mit prachtvollen, seideglänzenden Krystallen bedecken, ähnlich dem Seidenstoffe Moiré antique. Die Analyse ergab als einfachste Formel $C_{28}H_{24}O$ oder $C_{56}H_{48}O_2$. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13**. 289.)

H. Weppen, Ueber Vorkommen und Nachweis von *Zimmtsäure im chinesischen Thee.* In einer Theesorte, welche Vf. untersuchte, konnte derselbe fast gar kein, jedenfalls nur auffallend wenig Caffeïn nachweisen, dagegen fand er eine Säure, die nach ihren Eigenschaften und Reactionen unzweifelhaft Zimmtsäure war. Da bei der Darstellung von Caffeïn, überhaupt bei der Untersuchung irgend einer Theesorte Zimmtsäure noch nicht aufgefunden worden ist, so will Vf., auf Grund dieser Beobachtung, noch nicht die Behauptung aussprechen, dass die Zimmtsäure den Blättern von Thea chinensis als wesentlicher Bestandtheil zukomme. Sie hätte sonst wohl ebensowenig den Fabricanten von Caffeïn, wie den Chemikern entgehen können, welche sich bisher mit der Untersuchung von Thee befasst haben. Ob vielleicht der untersuchte Thee mit einer zimmtsäurehaltigen Substanz, z. B. Styrax, parfümirt war, wäre nicht unmöglich, und es spricht dafür auch der Umstand, dass man bei der Zersetzung des gefundenen zimmts. Calciums, das jedenfalls noch nicht völlig rein war, geringe Mengen eines in Wasser unlöslichen Harzes erhielt, welches aromatisch, an Styrax erinnernd, roch. Dem gegenüber freilich ist zu bemerken, dass äusserlich der Thee nichts dergleichen verrieth, dass er namentlich nicht anders roch, als Thee gewöhnlich zu riechen pflegt. (Arch. Pharm. **205**. 9.)

J. Lefort, Ueber die *Rolle des Phosphors und der Phosphate bei der Fäulniss.* 1. *Vermehrung des Fäulnissfermentes.* Collas hat 1866 gezeigt, dass Hausenblase in Wasser gelöst, welches etwas phosphorsauren Kalk suspendirt enthielt, weit schneller faulte als gewöhnlich, und dass ebenso Fleisch gehackt und mit Kalkphosphat gemischt weit früher in Fäulniss überging. Er erklärte diese Erscheinung durch die Annahme, dass die Fäulnissorganismen den phosphorsauren Kalk assimilirten, die Bedingungen für ihre Entwickelung somit günstiger sind, als ohne Zusatz von Phosphat. Vf. hat diese Versuche wiederholt und durchaus bestätigt gefunden, er hat sie ferner dahin erweitert, dass phosphorsaure Magnesia diese Wirkung in weit schwächerem Grade hat, andere Kalke und Magnesia, sowie die löslichen phosphorsauren Alkalien gar nicht. Es ist bekannt, dass das Fleisch der Fische schneller in Fäulniss übergeht, als das der Säugethiere. Vf. bezieht diese Erschei-

nung auf den grösseren Gehalt desselben an Erdphosphaten. Nach den Analysen von Bibra enthält die Asche des Fleisches von Barsch und Karpfen in 100 Theilen 44,34 und 44,20 Erdphosphate, die des Ochsen und Kalbes nur 20,6 und 16,4. — Thierische Flüssigkeiten, welche an sich schon reichlich phosphorsaure Erden enthalten, wie der Harn, faulen nach Zusatz von gelatinösem Kalkphosphat nicht schneller als ohne das. Es fragte sich nun, ob der phosphorsaure Kalk als solcher in die Infusionen übergeht oder in veränderter Form.

2. Der *knoblauchartige Geruch* u. die *Phosphorescenz* faulender animalischer Substanzen. Vf. konnte bei der Fäulniss Schwefelwasserstoff mit Leichtigkeit nachweisen, dagegen keine flüchtigen Phosphorverbindungen. Er schliesst daraus, dass die gewöhnliche Erklärung des mitunter beobachteten knoblauchartigen Geruches und der Phosphorescenz, welche beide Erscheinungen auf die Entwickelung von Phosphorwasserstoff zurückführt, unrichtig ist. Vf. glaubt, dass sich in gewissen Stadien der Fäulniss Schwefelphosphor bildet, welcher weiterhin bei Zutritt der Luft sich wieder zersetzt. Der Gehalt an Schwefelphosphor könne unter Umständen auch bei Genuss faulenden Fleisches Vergiftungen zur Folge haben. (Bull. de l'acad. de méd. 1874; Medic. C.-Bl. 1874. 520.)

Prat, Ueber die Benutzung der *Carbolsäure bei der Beerdigung von Leichen.* Im August des Jahres 1867 wurden 4 Cadaver in Sägespäne gelegt, welche mit Carbolsäure imprägnirt waren. Jede der Leichen schloss man dann in einen Sarg aus Tannenholz ein, überliess sie fast zwei Monate lang der Einwirkung der freien Luft und beerdigte sie hierauf. Der eine der Cadaver wurde zwei Jahre und die drei übrigen beinahe 5 Jahre später wieder ausgegraben. Vf. unternahm eine Prüfung derselben, aus welcher hervorging, dass die Carbolsäure den Gang der Fäulniss wesentlich modificirt hatte. Die Zersetzung war stationär geblieben überall da, wo die Carbolsäure einwirken konnte, und sobald letztere verschwunden war, sei es durch Verdampfung oder durch Auflösung mittels Wasser oder durch Zersetzung, so war eine um so raschere Fäulniss eingetreten. (C. r. **78.** 1859.)

H. Vohl, Ueber Leras' *lösliches Eisenphosphat.* Unter der Benennung „*Phosphate de fer soluble ou pyrophosphate de fer et de soude de Leras*, pharmacien, docteur des sciences," wird von Paris aus ein eisenhaltiges Geheimmittel in den Handel gebracht und als ein neues Product, welches jedes andere eisenhaltige Medicament ersetzte, ja sogar in seinen Wirkungen übertreffe, empfohlen. Die Substanz ist eine Flüssigkeit, welche sich in kleinen blauen Glasflacons von 160 C.-C. Inhalt befindet. Sie wird zu dem Preise von 25 Sgr. verkauft. Es findet dieses Geheimmittel, namentlich in Holland, Belgien und der Rheinprovinz, eine grosse Verbreitung. Das Leras'sche Präparat besteht aus einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche nur einen unbedeutenden salzigen Geschmack besitzt, ohne den specifischen Geschmack der Eisensalze zu zeigen. Die Flüssigkeit reagirt schwach sauer und hinterlässt beim Abdampfen im Wasserbade einen weissen salzartigen stark sauer reagirenden Rückstand. 100 C.-C. dieser Flüssigkeit ergaben 12,60 bis 13,00 Grm. Rückstand bei 100° C. getrocknet. Nach schwachem Glühen resultirten 9,5 bis 10,2 Grm. feuerbeständige Substanz, welche aus Eisenoxyd, Natron, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Spuren von Chlor bestand. Die quantitative Analyse ergab bei 3 übereinstimmenden Bestimmungen in 1000 C.-C. durchschnittlich: 2,798 Schwefelsäure, Spuren Chlor, 1,900 Eisenoxyd, 2.599 Natron, 2,983 Phosphorsäure. — Das Verhalten zu Reagentien, sowie die quantitative Analyse lässt diese Leras'sche Flüssigkeit als eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron und schwefelsaurem Natron erkennen. Letzteres ist kein wesentlicher Bestandtheil desselben, sondern nur in Folge der Darstellung dieses Präparates entstanden, indem neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit pyrophosphorsaurem Natron bei der Bereitung zusammengebracht wurden. Mit Bezug auf die quantitative Zusammensetzung erhält man die Leras'sche Flüssigkeit, wenn man in einem Liter destillirtem Wasser 4,698 Grm. neutrales schwefelsaures Eisenoxyd und 9,351 Grm. krystallisirtes pyrophosphorsaures Natron auflöst, oder p. p. 5 Grm. Eisen und 10 Grm. Natronsalz anwendet.

Die Verbindung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyde mit pyrophosphorsaurem Natron ist längst als ein vortreffliches Medicament bekannt und in den Arzneischatz eingeführt worden, Leras bietet also nicht, wie er angiebt, ein neues, alle anderen Eisenpräparate übertreffendes Mittel, sondern nur ein sehr unreines Präparat zu einem enorm hohen Preise an. Um den eigentlichen Werth des Leras'schen Präparates zu fixiren, sei Nachfolgendes bemerkt. 1 Pfd. neutrales schwefelsaures Eisenoxyd kostet 12 Sgr., also 1 Grm. = $^1/_4$ Pfg. 1 Pfd. pyrophosphors. Natron kostet 25 Sgr., also 1 Grm. = $^3/_5$ Pfg. Demnach werden die zu einem Liter Lösung zu verwendenden Ingredienzien zusammen nur 6.784 Pfennige kosten. Die Leras'schen Flacons enthalten nur 160 C.-C. Lösung und es repräsentirt diese Lösung einen Werth von 1,13 Pfennig. Glas und Signatur kann man höchstens zu 2 Sgr. berechnen und es hat demnach ein solches Fläschchen Leras'schen Geheimmittels nur einen Werth von 2 Sgr. 2 Pf. u. man muss das Acht- bis Zehnfache dafür bezahlen. Gewiss eine enorme Ueberforderung. Unsere Apotheken liefern das reine Präparat zu einem billigeren Preise. (Arch. Pharm. **205.** 14.)

Bergeret, *Einfluss der Sulphate auf die Entstehung des Kropfes.* (Arch. Pharm. **205**. 18.)

7. Analytische Chemie.

E. Reichardt, Ueber die Verwendung des *Broms in der chemischen Analyse.* Nachdem Vf. schon früher das Brom zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes empfohlen hatte, theilt er jetzt einige Verwendungen desselben zur chemischen Analyse mit. Es eignet sich gut zur Umwandlung von Eisenoxydul in Oxyd. Die Lösung des ersteren braucht nur mit Bromwasser, welches man stets vorräthig halten oder sich leicht herstellen kann, geschüttelt zu werden. Zum Ueberführen des Broms aus einem Gefässe in das andere bedient man sich einer Pipette. Noch nützlicher und empfehlenswerther ist die Verbindung des Broms zur Lösung von Schwefel und Sulphiden. H. Rose gab an, dass sich Schwefel in Brom ohne merkliche Wärmeentwickelung löse, Balard beobachtete, dass Wasser damit Bromwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure bilde; endlich wurden auch wechselnde Verbindungen von Brom und Schwefel durch Rose untersucht, deren Mischung keiner bestimmten Formel entsprach. Analog dem Chlor müsste eigentlich das Brom allmälig den Schwefel in Schwefels. umwandeln, und das Auftreten von schwefliger Säure oder die Abscheidung von Schwefel könnte nur bei ungenügender Menge von Brom stattfinden. In der That ist dies auch der Fall und eignet sich das Brom noch deshalb besonders zu diesen Operationen, weil es unter Wasser stets im concentrirtesten Zustande mit der Substanz in Berührung bleibt, die sich bildende Schwefelsäure aber in das Wasser übergeht. Die Aequivalentenzahl des Broms ist eine sehr hohe und deshalb dem Gewichte nach viel desselben zur völligen Oxydation nothwendig. Der chemische Vorgang dabei würde folgender sein:

$$S + 3H_2O + 6Br = SO_3 + 6HBr \text{ oder}$$
$$S + 4H_2O + 6Br = H_2SO_4 + 6HBr.$$

Demgemäss würden auf 1 Gewichtsthl. Schwefel 15 Gewichtsthle. Brom nöthig sein. Das Experiment bestätigt vollkommen die Richtigkeit des Vorganges. Man giebt den Schwefel in eine entsprechende Kochflasche, giesst Wasser über und fügt dann das Brom zu, sofort löst sich der Schwefel in dem Brom auf und allmälig das Ganze in dem Wasser. Erwärmen unterstützt den Vorgang. Zweckmässiger ist es, wegen der unangenehmen Bromdämpfe und des sehr häufig erfolgenden Stossens der Flüssigkeit bei dem Erwärmen, da das zu Boden liegende Brom bald Gasform annimmt, zugeschmolzene Röhren zu verwenden. Bei dem bekannten spec. Gew. des Broms, 2,97—2,99, kann man die Menge desselben gegenüber der zu lösenden Substanz sehr leicht annähernd feststellen, da 1 C.-C. ca. = 3,0 Grm. ist. Man giebt den Schwefel oder die sonst der Einwirkung auszusetzende Substanz in ein weites, unten zugeschmolzenes Glasrohr, fügt etwas Wasser zu und sodann das nöthige. bei Schwefel höchstens 15fache, Brom. Das Rohr muss noch mehrere Centimeter lang frei von Flüssigkeit sein und wird dann vor dem Gebläse ausgezogen und zugeschmolzen. Legt man hierauf den die Flüssigkeit enthaltenden Theil in heisses Wasser, so beginnt das Brom zu sieden, verdichtet sich aber sofort wieder in dem oberen kälteren Theile der Röhre und fliesst zurück. Man kann ohne alle Gefahr öfters schütteln; bald löst sich alles Lösbare in dem Wasser auf. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze ab, entleert die Röhre in Wasser und verjagt durch weiteres Erwärmen das überschüssig vorhandene Brom. Hierauf beginnt die Analyse wie sie nothwendig zur Scheidung ist. Der Schwefel ist in Schwefelsäure übergeführt und wird als solche bestimmt.

Weit rascher, obgleich sehr verschieden, werden die Schwefelmetalle gelöst, sehr leicht die durch Fällung erhaltenen, aber unschwer auch die natürlich vorkommenden Kiese, Blenden, Glanze und namentlich auch das Fahlerz. Da man die Einwirkung des Broms stets unter Wasser ausführt, tritt keinerlei Verflüchtigung ein und man erhält die entsprechenden Oxydationsstufen in wässeriger, oder richtiger bromwasserstoffsaurer Lösung. Vf. führt nun analytische Belege an über die Bestimmung von Schwefel, sowie Analysen von Kupferkies und Fahlerz, welche die Brauchbarkeit der Methode darthun. (Arch. Pharm. **205**. 1.)

8. Technische Chemie.

K. List, Das sogen. *Ammonialverfahren der Sodafabrication.* (Pol. J. **212**. 507.)

J. Schnauss, Ueber die Anwendung der *Glaswolle zum Filtriren von Silberbädern.* Dieses neuen eigenthümlichen Erzeugnisses der Glasindustrie wurde schon früher gedacht. Bisher war es nur möglich, zwar sehr dünne, aber gerade Glasfäden zu spinnen; neuerdings gelang es durch Bereitung einer besonderen Glasmasse, die feinsten Glasfäden, feiner wie die feinste Seide, zu spinnen, und sodann zu locken und zu verfilzen. Aus diesem Stoffe werden nicht nur alle möglichen weiblichen Putzartikel, als Spitzen, Federn, ganze Hüte

und dergl. fabricirt, sondern die Glaswolle bietet auch dem Chemiker ein äusserst schätzenswerthes Material zum Einsatze des Papierfiltrums dar, namentlich für ätzende und solche Körper, die sich in Berührung mit der Papierfaser leicht zersetzen. In solchem Falle befindet sich nun gerade der Photograph; wie oft verdirbt er sein Silberbad unbewusst dadurch, dass er dasselbe durch ein nicht chemisch reines Papier filtrirt; ferner, welche Massen Silberlösung absorbiren in einem Jahre die Filter! Ein wenig zusammengedrückte Glaswolle, die man in den oberen Theil der Trichterröhre eindrückt, genügt sehr gut zu vielmaligem Filtriren des Silberbades. Sollte die Wolle zuletzt durch das reducirte und zurückgebliebene Silber zu sehr verunreinigt sein, so übergiesst man sie gleich im Trichter mit etwas starker Salpetersäure, welche das Silber leicht löst, und wäscht sie durch destillirtes Wasser wieder aus. Auch zum Filtriren von Schwefelsäure, Aetzkali, Scheidewasser, Chromsäure u. dergl. ist sie vortrefflich und fast nicht zu ersetzen. Eine Bezugsquelle für dieses schöne Product ist Fr. Zitzmann in Lausch a am Thüringer Walde. Allerdings kostet das Loth Glaswolle noch 1 Thlr. Da sie jedoch federleicht ist, so kann man mit $^1/_4$ Loth sehr lange reichen. (Phot. Arch. **15**. 130.)

M. Boucherie, Ueber die Anwendung der *Carbolsäure zur Conservirung der Hölzer*. Man nimmt an, dass die conservirende Wirkung des Steinkohlentheeres auf Holz dem Gehalte desselben an Carbolsäure zuzuschreiben ist. Es wäre hiernach rational, den Saft der Hölzer durch eine verdünnte Carbolsäurelösung zu verdrängen, um sie vor Fäulniss zu schützen. Um die Wirksamkeit dieses Mittels zu prüfen, imprägnirte Vf. im August d. J. 1868 Hölzer mit Carbolsäurelösung von $^1/_2$, 1 und 2 p. c. Diese wurden in einen humusreichen Boden eingesenkt und im Mai 1874 wieder hervorgezogen. Das Resultat war keineswegs befriedigend. Pappelholz war so von Fäulniss zerfressen, dass es schwer hielt, die Fragmente desselben zu sammeln. Fichtenholz hatte seine Form besser erhalten, doch war es tief verändert; jedenfalls würde es noch stärker zerstört worden sein, wenn es nicht eine beträchtliche Menge von Harz enthalten hätte. Vergleichsweise hatte Vf. auch nicht mit Carbolsäure imprägnirte Hölzer vergraben und diese waren keineswegs stärker zerstört als die carbolisirten. Ferner hatte er ein Stück Platanenholz zur Hälfte mit einer $1^1/_2$ procent. Lösung von Kupfervitriol imprägnirt, und dieses zeigte sich nach dem Herausnehmen vollkommen erhalten. Wegen der Schwerlöslichkeit der Carbolsäure hat Vf. conc. Lösungen nicht in Anwendung bringen können; vielleicht würde die Wirkung, wenn man solche auf billige Weise herstellen könnte, eine günstigere sein. Uebrigens wirkt die Säure auf das Zellgewebe der Hölzer gar nicht ein, sondern nur auf die Eiweissstoffe, welche in den Zellen enthalten sind, während das Kupfervitriol sich mit der Cellulose so fest verbindet, dass es durch Wasser nicht entfernt werden kann. (C. r. **78**. 1757.)

C. Liebermann theilt mit, dass die *Farbstoffe*, welche aus den *Phenolen durch salpetrige Schwefelsäure* entstehen, zwar in wässerigen und schwach alkalischen Bädern thierische Fasern nicht anfärben, dass aber unter Anwendung alkoholischer, schwach saurer Lösungen (Essigsäure) Seide zum Theil recht schöne Farben annimmt. Der Phenol-, Kresol- und Resorcinfarbstoff geben Oliven- bis Chamoisfärbungen; der Orcinfarbstoff färbt schön rothorange, der Thymolfarbstoff violet. Hierdurch berichtigt Vf. eine frühere Mittheilung, nach welcher eine Anfärbung der thierischen Faser überhaupt nicht stattfinden sollte. (Ber. Chem. Ges. **7**. 806.)

Ueber die Respiration von Landpflanzen,

von

Jos. Boehm.

(Forts.)

Die Vergrösserung des Gasvolumens während der Insolation* war in den Fällen geringer als die Summe der gefundenen Kohlensäure und des gebildeten Sauerstoffes. Diese Differenz ist auch häufig viel zu gross, als dass dieselbe durch die aus den Blättern diffundirten Gase (Kohlensäure und Sauerstoff; der Stickstoff dieser Quelle ist in dem indirect bestimmten Volumen des Wasserstoffes enthalten) erklärt werden

---

*Unter allen Ablesungen bei den in Rede stehenden Untersuchungen erfordert die Bestimmung der Volumvermehrung während der Exposition wegen der relativ grossen Wassermenge in den Absorptionsröhren (1—2 C.-C.) die grösste Sorgfalt. Es vergrössert sich nämlich während der Expo-

könnte, zumal da die „Proben" nur Spuren von Kohlensäure und gar keinen Sauerstoff enthielten. Nichts erscheint aber nach dem oben Angeführten natürlicher, als die Provenienz dieses bei allen derartigen Versuchen in sauerstofffreien indifferenten Gasen auftretenden „Ueberschusses". Es ist derselbe ein Product innerer Verbrennung während der Zeit nach der Einführung der Blätter in die Absorptionsröhren bis zur ersten Ablesung vor der Exposition. Ein geringer Antheil dieses Ueberschusses stammt aber auch aus den Intercellularräumen und dem Zellsafte des Versuchsblattes.

Die Tabelle II. enthält die Resultate einer gleichzeitig mit der vorhergehenden angestellten Versuchsreihe, bei welcher jedoch über die insolirten Apparate eine undurchsichtige schwarze Decke gebreitet wurde. Die Temperatur stieg hier nur bis auf 29,4° C. Die Volumvermehrung war in allen Fällen eine bedeutende, aber, wie schon oben bemerkt, der Grösse des Blattes nicht proportional.

Die Menge der gebildeten Kohlensäure in sauerstofffreier Umgebung ist offenbar ein Maass für die Intensität der „inneren Verbrennung" lebender Blätter im Dunkeln. Es lag nun die Frage nahe, in wie weit dieselbe einerseits von der Natur des angewendeten Gases und andererseits von der Temperatur abhängig sei. Diesbezügliche Versuche zeigten, dass sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff* ganz so verhielten wie Wasserstoff, während sich Schwefelwasserstoff als tödtliches Gift erwies. In den mit diesen Gasen gefüllten Apparaten erfolgte während der Versuchsdauer aus begreiflichen Gründen sogar eine geringe Volumverminderung und nach $6^1/_2$ Stunden waren die Blätter grösstentheils missfarbig.

Von grossem Einflusse für die Menge der von Juglans-Blättern in Wasserstoff im Dunkeln gebildeten Kohlensäure erwies sich, wie es wohl auch vorauszusehen war, die Temperatur (Tabelle III, IV. V). Bei 5,7° C. ist die nach Abzug des Kohlensäureüberschusses** auftretende Volumvergrösserung eine relativ sehr geringe.

Unter dem Gefrierpunkte des Wassers scheint die Function lebender Pflanzen gänzlich zu ruhen. Ein 6,41 Grm. schwerer Zweig von Syringa, welcher in einem geeigneten Glasapparate bei gewöhnlichem Drucke in langsam schmelzenden Schnee vergraben wurde, secernirte während 10 Tagen nicht eine einzige Gasblase. Nach Transferirung des Apparates in des Vf. Arbeitszimmer wurden bei einer Temperatur von 9—18° C. während 4 Tagen 3,17 C.-C. Gas abgeschieden, welche von Kali bis auf einen kleinen Rest absorbirt wurden.

Bei den Versuchen, deren Resultate in der Tabelle I zusammengestellt sind, ist das Volumen des gefundenen Sauerstoffes in Anbetracht der Bedingungen seiner Bildung wohl auffällig, aber im Vergleiche zu jenen Mengen, welche Vf. bei mehreren früheren derartigen Versuchen ausnahmsweise fand, doch nur eine sehr geringe. Solche Ausnahmsfälle waren, wie es nun wohl zweifellos ist, offenbar jene, bei welchen die zusammengestellten Apparate nicht baldmöglichst dem Lichte ausgesetzt wurden. Die Tabellen VI, VII und VIII enthalten nun die Resultate jener Versuche, bei welchen die Apparate vor der Insolation absichtlich kürzere oder längere Zeit im

---

sition die kleine Wassersäule über dem Quecksilber in Folge des langsamen Ablaufens des Wassers an der Oberfläche des Blattes und an den Seitenwänden der Gasröhre bisweilen um einen Millimtr. Es versteht sich, dass die betreffende Grösse zur „oberen" Ablesung addirt werden muss, während dieselbe bei der Reduction des Gasvolumens auf einen bestimmten Druck natürlich in anderer Weise in Rechnung zu bringen ist.

*Bei den Versuchen mit Stickstoff erhielt Vf. Anfangs sehr abweichende Resultate, doch bald löste sich der Widerspruch. Er bereitete das Stickgas aus atmosphärischer Luft durch Absorption des Sauerstoffes mittels blanker feuchter Phosphorstücke. Obwohl diese mindestens 24 Stunden in den beiläufig 50 C.-C. fassenden, mit Quecksilber abgesperrten Röhren verblieben, so fanden sich doch bei der eudiometrischen Analyse des rückständigen Gases in vielen Fällen noch 1 bis 3 p. c. Sauerstoff.

**Dieser „Ueberschuss" wurde, wie schon früher bemerkt, im Gaszimmer in der Zeit nach der Zusammenstellung der Apparate und der ersten Ablesung gebildet; zum geringen Theile stammt er wohl aus dem Blatte.

Dunkeln stehen gelassen wurden. Während in jedem der fünf Apparate (Tabelle VI), welche von der Insolation nur während $4^1/_2$ Stunden bei einer Temperatur von 21,4° C. im verdunkelten Gaszimmer verblieben, Sauerstoff gefunden wurde, war dies von den 10 Apparaten (Tabelle VII), welche durch 12 Stunden im Dunkeln verblieben, blos in 4, und bei den durch 15 Stunden verdunkelt gewesenen (Tabelle VIII) gar nur in einem einzigen der Fall; in den übrigen dauerte auch nach der Insolation die Kohlensäurebildung noch fort. Es ergiebt sich hieraus also die gewiss sehr bemerkenswerthe Thatsache, dass die Blätter nach mehrstündiger Aufbewahrung in sauerstofffreier Atmosphäre vorübergehend oder für immer die Fähigkeit verlieren, in dieser sauerstofffreien Luft Kohlensäure zu zerlegen, ohne dass sie aufgehört hätten zu leben. Sie fahren fort, sich die zu ihren Lebensfunctionen nothwendigen Kräfte durch innere Verbrennung zu verschaffen.

Die Versuche, deren Resultate in den Tabellen IX und X zusammengestellt sind, geben Aufschluss über die nun nahe liegende Frage: wie viel Kohlensäure von einem bestimmten Blatte durch innere Verbrennung überhaupt gebildet werde? Diese Menge variirt in hohem Grade mit der Temperatur. Vom zweiten Tage ab erfolgte in keinem Apparate mehr eine nennenswerthe Volumzunahme, ja in einigen Fällen früher schon eine geringe Volumverminderung. (Diese ist offenbar bedingt durch Absorption gebildeter Kohlensäure von Seite des in den Röhren zurückgebliebenen Wassers. Vielleicht wurde ein geringer Theil dieser Kohlensäure auch zur Bildung von Doppelsalzen in den Zellsäften verbraucht.) Lebhaftere „innere Verbrennung" bedingt also nicht einen früheren Tod des Versuchsblattes.

Boussingault (C.-Bl. 1865. 983) fand, dass Oleanderblätter erst nach 48stündigem Verweilen in Kohlensäure, Stickstoff oder Sumpfgas im Dunkeln bei einer Temperatur von 22—23° C. die Fähigkeit verlieren, in einer Mischung von Kohlensäure und atmosphärischer Luft Sauerstoff zu bilden. In einem Falle wurden von einem Blatte, welches während 48 Stunden im Dunkeln in Wasserstoff aufbewahrt worden war, nach 5stündiger Insolation noch 2,6 C.-C. Kohlensäure zerlegt.

Aus diesen und den oben angeführten Versuchen folgt, dass Blätter, welche durch Aufbewahrung in indifferenten sauerstofffreien Gasen die Fähigkeit verloren haben, bei Abwesenheit von Sauerstoff Kohlensäure zu zerlegen, diese in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre noch besitzen und zwar so lange, als sie überhaupt leben, d. i. im Dunkeln in Folge innerer Verbrennung noch Kohlensäure bilden.

Um zu erfahren, in welchem Verhältnisse die von insolirten grünen Blättern zerlegte Kohlensäure und der von denselben in atmosphärischer Luft im Dunkeln consumirte Sauerstoff stehe, hat Boussingault (a. a. O.) mehrere Versuche gemacht.

Die Frage: wie viel Sauerstoff von einem lebenden Organismus in einer bestimmten Zeit unter verschiedenen Verhältnissen zur Bildung von Kohlensäure verbraucht wird, ist von Seite der Pflanzenphysiologen noch wenig erörtert.

Lebende Pflanzen verbrennen bei ihrer Vegetation in sauerstoffhaltiger Luft einen Theil ihres Leibes und schaffen sich so die für das Zellleben nothwendigen Kräfte. Es kann uns demnach die Menge der von einer lebenden Pflanze in einer gewissen Zeit gebildeten Kohlensäure füglich als Maass für die Intensität der sich in ihr abwickelnden Lebensprocesse gelten, wobei natürlich die Frage, ob diese Processe normale, d. i. die möglich lange Dauer des Lebens fördernde, oder krankhafte seien, unentschieden bleibt.

Von lebenden Pflanzen in sauerstofffreien Medien müssen diese Kräfte durch innere Verbrennung ausgelöst werden. Ueber die Grösse der hierbei gebildeten Kräfte und besonders darüber, in wieweit dieselben dazu dienen, die vegetabilische Maschine im Gange zu erhalten, fehlt uns jede Vorstellung.

In den Tabellen XI—XVIII sind die Ergebnisse jener Versuche zusammengestellt, welche Vf. mit Fiederblättern von Juglans in gemessenen Mengen atmosphärischer Luft bei verschiedenen Temperaturen, im Lichte und im Dunkeln, gemacht

hat. Die Consequenzen aus den mit vieler Sorgfalt gewonnenen Zahlen ergeben sich wohl von selbst.* Vor Allem fällt es in die Augen, dass bei einer Temperatur von 39,8° C. im Sonnenlichte, relativ viel, grösstentheils auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes gebildete Kohlensäure gefunden wurde (Tabelle XI). In wie weit diese Kohlensäure aber als ein Product der Respiration oder Oxydation eines Theiles des bei der hohen Temperatur abgestorbenen Blattes zu betrachten sei, muss vorläufig unentschieden bleiben (das Blatt eines Apparates zeigte nach der Exposition mehrere braune Flecken). Gleichwohl scheinen aber die Resultate der ganzen Versuchsreihe dafür zu sprechen, dass die Blätter von Juglans bei einer Temperatur von 39,8° C. nicht mehr die Fähigkeit besitzen, so viel Kohlensäure zu zerlegen, als durch den Respirationsprocess gebildet wird.

Aus den Tabellen XII und XIII scheint ersichtlich zu sein, dass für Juglans regia das Temperatur-Optimum im Sonnenlichte in der Nähe von 30° C. liege. — Der geringe Kohlensäureüberschuss, welcher sich bei den Versuchen in zerstreutem Lichte vorfand, stammt, wie sich aus der fast unveränderten Sauerstoffmenge ergiebt, grösstentheils aus den Versuchsblättern. Die Lichtintensität scheint bei dieser Versuchsreihe gerade ausgereicht zu haben, um die in Folge der Respiration gebildete Kohlensäure wieder zu zerlegen. Hierbei ist aber zu bemerken, dass bei des Vfs. zahlreichen Versuchen im Laufe der Jahre nur zwei Fälle vorkamen, bei welchen von grünen Blättern in kohlensäurehaltiger Luft auch die letzte Spur von Kohlensäure zerlegt wurde. Aehnliches fand auch Pfeffer in kohlensäurearmer Atmosphäre, während Boussingault relativ viele Fälle anführt, bei welchen in kohlensäurereichen Gasen alle Kohlensäure zerlegt wurde.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der Juglansblätter in atmosphärischer Luft bei niederer Temperatur. Während nämlich bei 6—10° C. im Sonnenlichte auf Kosten des Sauerstoffes sich constant eine merkliche Menge von Kohlensäure bildete (Tabelle XV), wurde bei 9—10° C. selbst in einer kohlensäurereichen Gasmischung bei directer Insolation noch ziemlich viel Sauerstoff erzeugt (Tabelle XIX). Die Annahme, dass bei einer niederen Temperatur und Gegenwart von relativ viel Sauerstoff (Tabelle XV) durch die Respiration mehr Kohlensäure gebildet als bei Anwesenheit von wenig Sauerstoff (Tabelle XIX) zerlegt werde, wird durch die Versuchsresultate im Dunkeln in atmosphärischer Luft (Tabelle XVIII) unzulässig. Vielleicht ist der Widerspruch darin begründet, dass von Juglansblättern bei einem niederen Wärmegrade in einer Atmosphäre, welche sehr arm ist an Kohlensäure, diese nur mehr unvollständig zerlegt werden könne. Doch auch diese Erklärung ist dem Vf. nicht sehr wahrscheinlich.

Die Ergebnisse jener Versuchsreihen, welche mit Juglans-Blättern in atmosphärischer Luft im Dunkeln bei verschiedener Temperatur ausgeführt wurden, sind in den Tabellen XVI, XVII und XVIII zusammengestellt. Es wird daraus der grosse Einfluss des jeweiligen Wärmegrades auf die Intensität der Respiration ersichtlich. Dass in jenen Fällen, bei welchen während der Versuchsdauer viel oder aller** Sauerstoff verbraucht wurde, die gefundene Kohlensäuremenge der berechneten gegenüber zu gering ausfiel, ist der Hauptsache nach wenigstens, wie schon oben erwähnt wurde, durch Kohlensäureabsorption des in den Röhren zurückgebliebenen Wassers bedingt.

---

*Bei allen Versuchen mit Juglans-Blättern in atmosphärischer Luft wurde das Gasvolumen, so lange Sauerstoff vorhanden war, entweder gar nicht oder doch nur in so weit geändert, als die Ursache hierfür in der Absorption gebildeter Kohlensäure durch das in den Röhren vorhandene Wasser bedingt war.

**Eine ganz ähnliche Erscheinung beobachtete auch Boussingault. Mehrere Oleander-Blätter, zusammen 95 □C. gross, wurden in 87,3 C.-C. atmosphärischer Luft eingeschlossen. Nach 30½ St. an einem dunklen Orte bei 22° aufbewahrt, war aller Sauerstoff (18,3 C.-C.) verschwunden, dafür 19,6 C.-C. Kohlensäure und 1,7 C.-C. Stickstoff entwickelt und dabei das Luftvolumen um 3,0 C.-C. vergrössert. B. meinte, dass dieser Umstand auf eine beginnende Veränderung der Blätter hinzudeuten scheine (a. a. O.).

Um zu erfahren, ob und mit welchem Antheile beiläufig die in dem Blatte beim Beginne eines Versuches enthaltene Kohlensäure bei der Aenderung der Qualität der Atmosphäre participirt, wurden in 3 Apparate der Versuchsreihe bei 5—7° C. im Dunkeln (Tabelle XVIII) je 3 kleinere Blätter gebracht. Wie aus anderen Untersuchungen, die Vf. über die in den Geweben lebender Pflanzen enthaltene Luft gemacht hat, vorauszusehen war, wurde dadurch der Kohlensäuregehalt nicht unbedeutend vergrössert.

Schliesst man in gleicher Weise, wie es bei den obigen Versuchen geschah, ein beiläufig 1,0 C.-C. grosses Juglansblatt bei einer Temperatur von 15—17° C. im Dunkeln in beiläufig 30—35 C.-C. atmosph. Luft ein, so bräunt sich dasselbe noch vor dem Verbrauche des vorhandenen Sauerstoffes und das Gasvolumen vergrössert sich dann (offenbar in Folge bereits eingetretener Gährung) nur noch wenig; dasselbe ist der Fall, wenn der Versuch mit reinem Sauerstoffgase gemacht wird.

Es wird behauptet, dass die Menge der unter sonst gleichen Verhältnissen von thierischen Organismen exspirirten Kohlensäure mit dem Procentgehalte des Sauerstoffes der sie umgebenden Atmosphäre variirt. Ob Aehnliches auch bei ausgewachsenen Juglansblättern stattfinde, müssen weitere Untersuchungen lehren. Keimende Bohnen verzehren unter sonst gleichen Verhältnissen in reinem Sauerstoffgase nicht mehr Sauerstoff als in atmosph. Luft.

Es ist häufig nicht leicht zu unterscheiden, ob die Kohlensäureentwickelung aus Pflanzentheilen in sauerstofffreien Medien in Folge von Buttersäuregährung oder innerer Verbrennung erfolgt. Vf. hat seit dem Erscheinen seiner Abhandlung über die Gasentwickelung aus abgestorbenen Pflanzentheilen eine grosse Reihe derartiger Versuche gemacht, die er aber aus Mangel an Zeit bisher immer noch nicht zum Abschlusse bringen konnte. Hier bemerkt er nur vorläufig, dass Kohlensäurebildung einerseits in Folge innerer Verbrennung und andererseits bedingt durch Buttersäuregährung (im letzteren Falle ein sicheres Zeichen des bereits erfolgten Todes) sich selbst in verschiedenen Theilen desselben Objectes begleiten können. Sehr leicht kann man sich hiervon überzeugen, wenn man geschälte Bohnen auf einer feuchten Unterlage keimen lässt und dann in kohlensäurehaltiges Wasser von 18—20° C. taucht. Nach kurzer Zeit entwickeln sich sodann zahlreiche Gasbläschen. (In einer grossen Quantität gewöhnlichen Wassers unterbleibt diese Erscheinung entweder ganz oder wird doch minder auffällig; es ist nämlich die entbundene Kohlensäure von Wasser absorbirt.) Bringt man die Keimlinge nach 12 Stunden an Luft und Licht, so wachsen sie ungehindert weiter, nur die Spitzen mancher Wurzeläste verfaulen. Nicht selten ertragen sie auch ohne auffallenden Schaden selbst einen 24stündigen Luftabschluss. Nach zweitägiger Immersion sind die Wurzeln sowie die Spitzen der jungen Stengel stets todt u. die Cotylen ergrünen nur noch stellenweise, während benachbarte Partien verfaulen. Dabei entwickeln sich meist die sonst latent bleibenden Axillarknospen der Samenlappen.

Bei den Eingangs der Abhandlung erwähnten Versuchen über die Wirkung bestimmter Strahlen des Spectrums bei der Zerlegung der Kohlensäure durch grüne Pflanzen verwendete Vf. Lösungen von doppeltchromsaurem Kali und Kupferoxydammoniak. Er verfuhr dabei ganz einfach: die mit Quecksilber abgesperrten Röhren wurden in Glascylinder gestellt, welche mit der einen oder anderen der gefärbten Flüssigkeit gefüllt wurden. Unter Kupferlösungen einer solchen Concentration, dass durch eine 4 Cm. dicke Schichte keine gelben und rothen Strahlen mehr durchgelassen wurden, erhielt er Resultate, welche von denen der Versuche im Dunkeln nicht verschieden waren. In reinem Wasserstoffgase oder in Mischungen von Wasserstoff und Kohlensäure wurde nie auch nur eine Spur von Sauerstoff gebildet; es erfolgte stets eine bedeutende Volumvergrösserung,

Am 7. August 1872 wiederholte er diese Versuche in einem grossen ovalen Cylinder von 25 resp. 41 Cm. Durchmesser mit einer Lösung, welche bei der spec-

troskopischen Untersuchung durch eine 4 Cm. dicke Schicht noch viel gelbes und rothes, — durch eine 8 Cm. dicke Schicht aber nur noch Spuren von rothem Licht durchliess, 5 Apparate wurden in der Mitte längs des grösseren Durchmessers des Cylinders, und 5 in der Nähe der Wand desselben so aufgestellt, dass sich zwischen den Absorptionsröhren und der Cylinderwand eine 2—4 Cm. dicke Flüssigkeitsschicht fand. Die Insolation dauerte von 9—4 Uhr; bei fast wolkenlosem Himmel stieg die Temperatur der Kupferlösung bis 29°C.

Die Resultate dieser Versuchsreihe finden sich in den Tabellen XX, XXI übersichtlich zusammengestellt. Es ist daraus ersichtlich, dass in den in der Mitte des Cylinders aufgestellten Apparaten, zu welchen nur eine sehr geringe Menge rother Lichtstrahlen gelangte, gar kein Sauerstoff, dem entsprechend aber viel Kohlensäure gebildet wurde. Dass Pfeffer bei seinen Versuchen über die Kohlensäure zersetzende Kraft des Lichtes, welche durch eine Kupferlösung aller rothen und gelben und fast aller grünen Strahlen beraubt war, zu einem anderen Resultate kam, kann wohl nur darin seinen Grund haben, dass bei seinen Versuchsblättern in einer Mischung von Kohlensäure und atmosphärischer Luft die normale Respiration nie unterbrochen wurde.

Famintzin hat beobachtet, dass in einer entstärkten Spirogyra orthospira bei Lampenbeleuchtung schon nach 30 Min. Amylumbildung erfolgte.* Dies veranlasste den Vf. zu untersuchen, wie sich Juglans-Blätter im Gaslichte in einer Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff oder in reinem Wasserstoffgase verhalten. Zu diesem Zwecke wurden in einem vollständig verdunkelten Zimmer 10 in einer Reihe aufgestellte Apparate auf jeder Seite durch 2 Schmetterlingsflammen aus 12 Ctmtr. hohen Candelabern in einer Entfernung von 35 Ctmtr. beleuchtet. (Die Temperaturbestimmung wurde aus Versehen unterlassen.)

Nach 12 Stunden hatte sich in jeder Absorptionsröhre das Gasvolumen beträchtlich (um 3—5 C. C.) vergrössert. Obwohl bei einer so bedeutenden Kohlensäurebildung mit Bestimmtheit vorauszusehen war, dass kein Sauerstoff erzeugt wurde, so hat sich Vf. doch, da er über die Wirkung künstlicher Beleuchtung bisher keine Erfahrung hatte, bei 5 Fällen der obigen Versuchsreihe durch Verbrennung mit Knallgas und bei den anderen 5 Fällen durch Einführung von Phosphorkugeln direct davon überzeugt. Es ist somit kein Zweifel, dass Juglans-Blätter unfähig sind, in irrespirabler Luft im Gaslichte von der angewendeten Intensität Kohlensäure zu zerlegen. Es muss aber dahingestellt bleiben, ob dies auch bei Gegenwart von Sauerstoff der Fall ist.**

Ueber die Amylumbildung in Pflanzen mit stärkefreiem Chlorophyll hat auch Kraus*** sehr interessante Beobachtungen gemacht. Kr. fand nämlich, dass solche Pflanzen durch eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali im hindurchgegangenen Lichte ebenso rasch und energisch Stärke erzeugen, wie im vollen Tageslichte, dass aber auch weder bei einer Temperatur von nur 3°C. noch unter Einwirkung von Licht, welches durch eine Kupferlösung des gelben und rothen Antheiles entkleidet wurde, die Stärkebildung unterbleibt. Bezüglich der Schnelligkeit der Amylumbil-

---

*Famintzin verwendete das Licht einer Kerasinlampe, welches mittels einer Sammellinse und eines sphärischen Refractors bedeutend concentrirt und mittels Wasser in einem Gefässe mit parallelen Wänden der meisten Wärmestrahlen beraubt wurde. Binnen 24 Stunden waren die Chlorophyllbänder mit Stärke erfüllt. „Die Erzeugung der Stärke geht nur unter dem vollen Lampenlichte und dem gelben vor; unter dem blauen wird dagegen nicht nur keine Stärke gebildet, sondern die schon vorhandene wird wie im Dunkel aufgelöst." (Pringsheim's Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik 6. 31.)

**Nach Prillieux entwickeln sich aus einem Zweige von Elodea canadensis auch unter der Einwirkung des Lichtes einer Gasflamme Luftblasen.

***Kraus, in Pringsheim's Jahrb. f. wissensch. Bot. 7. 511.

dung in stärkeleeren grünen Pflanzen giebt Kr. an, dass bei Spirogyra spec. dies im directen Sonnenlichte schon nach 5 Min. geschehe.

Wenn man überlegt, wie wenig Kohlensäure von einem Chlorophyllkorne einer gesunden Pflanze während 5 Minuten oder auch $1^1/_2$ Stunden selbst unter den günstigsten Umständen zerlegt wird, dass schon bei einer Temperatur von 10°C. die Sauerstoffbildung durch insolirte Juglans-Blätter eine sehr träge ist*, dass ferner dem durch eine hinreichend conc. Kupferlösung hindurchgegangenen Lichte jedenfalls nur eine sehr geringe Kohlensäure zersetzende Kraft zukommt, dass endlich das Kohlensäurequantum, welches nothwendig ist, um den Kohlenstoff für die unter den angeführten Umständen in so kurzer Zeit gebildete Stärke zu liefern, doch wohl wenigstens ein relativ** bedeutendes genannt werden muss, so kann man sich ungeachtet der weiteren Versuche von Kraus über die Zunahme des Trockengewichtes der Cotylen während des Versuches schwer des Zweifels entschlagen, dass in den von Famintzin und Kraus beobachteten Fällen die sichtbar gewordene Stärke von der Kohlensäure stamme, welche erst soeben von dem früher stärkeleeren Chlorophyll zerlegt wurde.

In Anbetracht der angeführten, auf unseren factischen Kenntnissen über die Zerlegung der Kohlensäure fussenden Bedenken berechtigen die unerwarteten Versuchsresultate von Famintzin und Kraus vorläufig zu dem Schlusse: dass in den stärkeleeren Zellen, und zwar entweder in deren Inhalte oder Wandung eine organische Substanz vorhanden sei, welche zur Zeit ihrer früheren Function aus Kohlensäure und Wasser erzeugt, bei dem Stoffwechsel während des Lichtabschlusses oder Lichtmangels aber ihrer unvollständigen Assimilation wegen nicht weiter verwerthet werden konnte. Um die Form von Amylum annehmen, oder als Baustoff dienen zu können, müsste dieser hypothetische Körper noch weitere Metamorphosen erleiden, welche aber nur unter Einwirkung des Lichtes vor sich gehen könnten. Die hierzu unentbehrliche Wärme und Intensität und Qualität des Lichtes würde jedoch mit der zur Zerlegung der Kohlensäure erforderlichen nicht nothwendig zusammenfallen. Mit diesen Bemerkungen will Vf. jedoch durchaus nicht sagen, dass die Folgerungen von Kraus, zu denen sich dieser Forscher selbst nur mit Widerstreben durch schwer wiegende Gründe bestimmen liess, unbedingt unzulässig seien. Er meint nur, dass, um deren Richtigkeit über alle Zweifel festzustellen, noch weitere Versuche über die thatsächliche Assimilation von Kohlensäure bei unverzüglicher Stärkebildung in amylumfreien Chlorophyllkörnern nothwendig sind. Schon im vorigen Jahre hatte er sich diese Aufgabe gestellt, kam aber nicht dazu, sie auszuführen.

Die unverzügliche Kohlensäurebildung frischer Landpflanzen in sauerstofffreier Atmosphäre ist eine so constante, dass aus der gleichbleibenden Quantität eines Gases, in welches man dieselben einschliesst, mit absoluter Nothwendigkeit folgt, dass in dem angewendeten Gase entweder Sauerstoff enthalten oder dass das Versuchsobject bereits todt ist.

Wie in vorstehender Abhandlung erwähnt, ist es dem Vf. in früheren Jahren dennoch häufig nicht gelungen, bei Versuchen in Wasserstoff mit grünen Blättern im Sonnenlichte, obwohl nach 6—7 stündiger Insolation nur eine sehr geringe Vergrösserung des Gasvolumens stattgefunden hatte, Sauerstoff aufzufinden. Nach ei-

---

*Böhm, über die Bildung von Sauerstoff durch grüne in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen; C.-Bl. 1873. 408.

Boussingault, welcher bei seinen Versuchen nur die Absicht hatte, die niederste Temperatur kennen zu lernen, bei welcher die Sauerstoffbildung durch grüne Blätter beginnt, hat allerdings constatirt, dass, wenn man Gras- oder Lärchenblätter in Kohlensäure dem Lichte aussetzt, von einem mit den Blättern eingeschlossenen Phosphorstückchen die Nebelbildung schon bei 0,5° bis 3,5°C. erfolgt.

**Bei den Beobachtungen von Famintzin und Kraus befanden sich die Versuchsobjecte in ihren natürlichen Medien (in atmosphärischer Luft oder gewöhnlichem Wasser).

niger Ueberlegung musste es aber zweifellos sein, dass die Ursache hierfür nur in dem bei der Analyse zur Verwendung gekommenen Knallgase liegen konnte.

Es ist wohl bekannt und speciell von MEIDINGER eingehend untersucht, dass das aus stark angesäuertem Wasser entwickelte Knallgas in Folge der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd überschüssigen Wasserstoff enthält. Nach BUNSEN (Gasometrische Methoden 68. 69) erhält man aber aus zehnfach verdünnter Schwefelsäure reines Knallgas.

Vf. entwickelte das Knallgas mittels des von BUNSEN angegebenen Apparates seit jeher aus nur mit einigen Tropfen chemisch reiner Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Um die Reinheit dieses Gases zu prüfen, wurde dasselbe in einem Eudiometer mit Wasserstoff und in einem zweiten mit Sauerstoff in entsprechender Weise verdünnt und verbrannt. Eine Reihe derartiger Analysen zeigte, dass man auf diese Weise nur verhältnissmässig selten reines Knallgas erhält; bald ist dasselbe mit Wasserstoff, bald mit Sauerstoff verunreinigt. Das nach dem Auswaschen des Apparates (d. i. nach dem Vertreiben der atmosphärischen Luft aus demselben) aufgefangene Gas enthält überschüssigen Wasserstoff. Lässt man nach längerer Gasentwickelung den elektrolytischen Apparat 2—3 Tage verschlossen* stehen, so enthält das dann bereitete Gas überschüssigen Sauerstoff.**

Das Wasserstoffsuperoxyd zerlegt sich wohl schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig aber bekanntlich selbst bei der Kochhitze des Wassers nicht, so dass man es durch Abdestilliren des letzteren in concentrirtem Zustande erhalten kann. Knallgas aber, welches man aus einem in ein Becherglas mit kochendem Wasser gestellten Apparate entwickelt, ist vollkommen rein; so bereitetes Knallgas verwendet Vf. nun ausschliesslich bei seinen Analysen.

(Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Zersetzung von Jodallyl durch das Kupfer-Zink-Element, von J. H GLADSTONE und A. TRIBE. Wird Jodallyl mit Cu-Zn auf 100° erwärmt, so zeigt sich eine ziemlich lebhafte Einwirkung; allein es findet keine Gasentwickelung Statt. Nach etwa 2 Stunden ist alle Reaction zu Ende und wird selbst durch Erhöhung der Temperatur des Flascheninhaltes auf 200° keine weitere Veränderung hervorgerufen. Es fand sich, dass ein Theil des Jodallyls bei 100° unzersetzt überdestillirt, dass aber kein anderer flüchtiger Körper in der Reaction entstanden war. Der Rückstand im Kolben war, nach Auswaschen des Jodzinkes, ein in Wasser und in Alkohol unlöslicher, in Aether löslicher harziger Körper, der, nach Reinigung durch Lösen in Aether und Verdampfen der Lösung, in der Analyse auf die Zusammensetzung $n(C_3H_4)$ deutende Zahlen gab. Die Mengenbestimmung des gebildeten Jodzinkes und der organischen Producte zeigte, dass der grösste Theil des Jodallyls nach der Gleichung $2(C_3H_5J) + Zn = ZnJ_2 + (C_3H_5)_2$ sich spaltet, während ein kleiner Theil, etwa ein Fünftel, seines Wasserstoffes beraubt wird und eine polymere Modification von Allylen liefert. Das Entstehen dieses $n(C_3H_4)$-Körpers dürfte wohl der fast unvermeidlichen Gegenwart von Zinkoxyd zuzuschreiben sein; dass derselbe nicht von einer Spaltung des Diallyls herrühre, ergiebt sich aus der Abwesenheit des Kohlenwasserstoffes C_3H_6.

Die Vff. haben, in der Hoffnung, Zinkallyl zu gewinnen, das Cu-Zn-Element in Gegenwart von Aether auf das Jodallyl einwirken lassen, allein mit keinem besseren Erfolge, als im obigen Falle. Eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhafte Reaction tritt ein, wenn das Jodallyl mit Kupferzink-Folie, die mit Wasser befeuchtet worden ist, behandelt wird, und das organische Product der Zersetzung ist Propylengas. Bringt man das kupferbedeckte Zink in ein Gemisch von Jodallyl und Alkohol, so tritt augenblicklich eine so stürmische Zersetzung ein, dass das Einsammeln

---

*Um bei den vielen Analysen, welche Vf. zu machen hatte, das wiederholte Auswaschen zu vermeiden, wurde das Ableitungsrohr desselben mit einer geeigneten kleinen Kautschukklappe unter Quecksilber verschlossen.

**Dieser Ueberschuss ist besonders beträchtlich, wenn der Apparat nur vor oder während seiner Verwendung in kochendes Wasser getaucht wird.

der Producte unmöglich gemacht wird. Die Vff. haben daher in diesem Versuche Zink allein benutzt; selbst hier ist die Reaction noch so heftig, dass man den Operationskolben kühl halten muss. Alle Einwirkung ist nach 6 Min. zu Ende und man erhält beinahe die ganze der Theorie nach aus dem verwendeten Jodallyl darstellbare Menge von Propylen. Das Gas kann durch Waschen mit wässerigem Alkohol und nachher mit Wasser ganz rein gewonnen werden, und die Vff. empfehlen diese Methode zur bequemen Darstellung von Propylen. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 208; Ber. Chem. Ges. **6**. 1550.)

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäureäther und andere Aethylsalze, von ARMSTRONG. Vf. versuchte eine theoretische Erklärung zu geben für die von DITTMAR und CRANSTON (C.-Bl. 1870. 19) und GRUTHER gemachten Beobachtungen über die Einwirkung des Natriumäthylates auf Oxalsäureäther und auf Ameisensäureäther. Es wäre nämlich das Zerfallen der zwei letztgenannten Aether in Kohlensäureäther und Kohlenoxyd, bezüglich in Aethylalkohol und Kohlenoxyd in der Weise zu erklären, dass in erster Reihe eine aus den zwei mit einander in Berührung gebrachten Körpern bestehende Verbindung entstände, die beim nachherigen Erhitzen in der angeführten Art sich spalte:

$$HC_2H_5.CO_2 + NaC_2H_5O = (C_2H_5O)_2NaO.HC \text{ und dann}$$
$$(C_2H_5O)_2NaO.HC = CO + C_2H_5NaO + C_2H_6O.$$

Aehnlich dürften dann auch die von SALOMON beschriebenen Erscheinungen bei der Einwirkung von alkoholischer Aetzkalilösung auf Aethersalze von der Form

$$\left.\begin{matrix}OC_nH_{2n+1}\\OC_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}CS, \qquad \left.\begin{matrix}OC_nH_{2n+1}\\SC_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}OS \text{ und} \qquad \left.\begin{matrix}SC_nH_{2n+1}\\SC_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}OS$$

erklärt werden. (Chem. N. **29**. 44; Ber. Chem. Ges. **7**. 130.)

Ueber Bromjodide, von MAXWELL SIMPSON. Vf. hat früher (C.-Bl. 1866. 288) gezeigt, dass Chlorjod sich direct mit den Olefinen und den nicht gesättigten Haloidäthern verbindet, gerade wie Brom oder Chlor für sich allein. Jetzt theilt er mit, dass sich Bromjod ebenso verhält. Leitet man in eine wässerige Lösung von Bromjod ölbildendes Gas, so entsteht Bromjodäthylen, C_2H_4BrJ, in Form langer weisser Nadeln, die bei 28° schmelzen, bei 168—167° sieden und im Lichte braun werden durch Ausscheidung von Jod. Der Körper ist isomer mit dem von PFAUNDLER und später von REBOUL aus Bromvinyl durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen, bei 144—147° siedenden Bromjodäthylen. — In ähnlicher Weise erhält man aus Propylengas *Bromjodpropylen*, C_3H_6BrJ, und durch Eintragen von Bromvinyl *Dibromjodvinyl*, $C_2H_3Br_2J$. Letzteres ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 2,86 spec. Gew. bei 29° und süssem, scharfem Geschmacke. (Chem. N. **29**. 53; Ber. Chem. Ges. **7**. 130.)

Die Darstellung von Sumpfgas gelingt nach C. SCHORLEMMER leicht durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit dem von JOHNSON zur Stickstoffbestimmung empfohlenen Gemenge von pulverisirtem gelöschten Kalke und scharf geglühtem kohlens. Natron (C.-Bl. 1873. 282). Das Gas enthält immer etwas Aceton beigemengt, welches man durch Waschen mit Wasser oder besser mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron beseitigt. (Chem. N. **29**. 7.)

Ueber krystallinisches sublimirtes Kupferchlorid, von S. CARSON. In einem Deacon'schen Chlorapparate hatten sich nadelförmige Krystalle bis zur Länge von 5 Mmtr. angesetzt, welche bei der Analyse die Zusammensetzung $CuCl_2$ ergaben. (Chem. N. **29**. 90.)

Ueber krystallisirte phosphorige Säure, von J. WILLIAMS. Dieselbe wurde erhalten durch Auflösen von Dreifach-Chlorphosphor in Wasser, Concentration der Lösung in einer Platinschale und 12—14 stünd. Stehen. (Chem. N. **28**. 299.)

Bestimmung der Nitrate in Trinkwässern, von F. DONKIN. Die vom Vf. empfohlene Methode gründet sich auf die von SPRENGEL angegebene Reaction, nach welcher ein Gemisch aus Phenol, Schwefelsäure und einer geringen Menge eines salpetersauren Salzes beim Erhitzen sich roth färbt. Man dampft 10 C.-C. des zu untersuchenden Wassers mit etwas Salmiak zur Trockne u. erhitzt den Rückstand mit etwa 3 C.-C. einer Mischung aus 1 Vol. Phenol, 2 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser im Wasserbade; dann wird die bräunliche Flüssigkeit verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Die dadurch auftretende bläuliche Färbung wird nach und nach tiefer und erreicht nach etwa $^1/_2$ Stunde ihre grösste Intensität. In gleicher Weise behandelt man die wässerige Lösung einer bekannten kleinen Menge (etwa 0,5 Mgrm.) Salpeter, verdünnt beide Flüssigkeiten auf 100 C.-C. und schliesst aus der Tiefe der Färbung auf die Menge des in dem Wasser vorhandenen Nitrates. (Chem. N. **28**. 254.)

Reinigen von Glasgeräthen in Laboratorien, von J. WALZ. Das Reinigen von Bechergläsern und anderen chemischen Glasgeräthen, welche Oele, Fette und ähnliche organische Substanzen enthielten, mittels doppelt-chroms. Kalis und conc. Schwefelsäure, ist oft wegen der Ge-

stalt der Gefässe unbequem, oder weil es manchmal die Anwendung beträchtlicher Wärme erfordert, wodurch das Zerbrechen derselben veranlasst wird. Folgende Methode hat in allen Fällen genügende Resultate gegeben: Das zu reinigende Gefäss wird mit einer mässig verdünnten Auflösung von übermangansaurem Kali gefüllt, oder, wenn es gross ist, mit derselben ausgespült; man lässt den Contact der Flüssigkeit so lange andauern, bis sich ein dünner Ueberzug von Manganoxydhydrat abgelagert hat; die Lösung wird dann weggegossen und das Glasgefäss mit ein wenig starker Salzsäure ausgespült. Es bildet dann Chlor, jedoch nicht so viel, dass es belästigt; und da dasselbe im Entstehungszustande auf die organischen Substanzen wirkt, so verwandelt es dieselben schnell in Substitutionsproducte, welche in dem geringen Ueberschusse von Säure oder Wasser löslich sind. (Pol. J. **207**. 427.)

Technische Notizen.

Ueber das peruanische Salpeter-Monopol. Das für den deutschen und englischen Handel so wichtige Gesetz über das peruanische Salpeter-Monopol ist vom peruanischen Ministerrathe zum Beschluss erhoben worden und mit dem 1. Sept. 1873 in Kraft getreten. Von diesem Tage an zahlt die Verwaltung des Monopols für jeden Centner Salpeter netto, der, in Säcken verpackt, an die Einschiffungsplätze von Iquique, Pisagua, Mejillones, Janin, Patillos oder Molle gebracht wird, den Producenten 2 Soles 40 Zentaros, wenn sein Gehalt 95 p. c. beträgt. Die Preise, welche für geringeren oder besseren Salpeter bezahlt werden, sind durch gewisse Bestimmungen geregelt, wobei jedoch zugleich festgesetzt worden ist, dass eine Waare von geringerem Gehalte als 90 p. c. nicht angenommen wird, ebenso wenig ein Salpeter mit mehr als 6 p. c. Feuchtigkeit. Das Salpeter-Quantum, welches die Verwaltung für die Zeit vom 1. September 1873 bis 31. August 1874 kaufen wird, ist auf $4^1/_2$ Millionen Centner normirt, und um die jedem Producenten abzukaufende Salpetermenge nach billigem Verhältnisse der respectiven Productionsfähigkeit zu regeln, wird eine aus 5 Producenten bestehende Commission ernannt, gegen deren Entscheidung die Producenten, wenn sie sich benachtheiligt fühlen sollten, Berufung bei einer zweiten Commission, die aus dem Präfecten von Tarapaca, dem Vorsteher des Zollamtes von Iquique und nöthigenfalls noch einer dritten Person bestehen soll, anzumelden haben würden, um so eine Einigung zu erzielen. Eine weitere wesentliche Bestimmung des gedachten Gesetzes ist, dass der Verkaufspreis für die ersten drei Monate 2 Soles 65 Cents pro Centner netto bei einem Gehalte von 95 p. c. sein soll, und darnach im Verhältnisse bei den übrigen Gehaltssätzen, d. h. mit einem Gewinne für den Staat von 25 Cents für jeden Centner, dass in den folgenden drei Monaten der Verkaufspreis auf 2 Soles 75 Cts. steigt (also mit 35 Cents Gewinn), und dass der Salpeter-Verkaufspreis für die letzten 6 Monate 60 Tage vorher bekannt gemacht wird, und in jedem Falle höher sein soll, als die früheren Preise. Die Producenten können ihre Salpeter-Quoten auch selbst exportiren, ohne sie der Verwaltung zu übergeben, zahlen derselben jedoch dann die Differenz zwischen 2 Soles 40 Cents und den für den Verkauf festgesetzten Preisen, mit Ablass von 10 Cents für jeden Centner, d. h. also eine Differenz von 15 Cents im ersten Quartale und von 25 Cents im zweiten Quartale. Eine fernere Bestimmung, welche die jährliche Salpeterfabrication von 9 Millionen Centner auf die Hälfte beschränkt, muss von sehr bedeutendem Einflusse auf den Preis des rohen Chili-, richtiger peruanischen Salpeters und in Verbindung damit auf die Kosten des raffinirten Natron- und Kalisalpeters werden. (Droguen-Ber. von Gehe u. Co. in Dresden 1873.)

Ungewöhnlich grosse Production von Bessemerstahl. In den Werken von Wilson und Cammell wurde in der Zeit von 24 Stunden ein wohl noch nicht erreichtes Quantum von Bessemerstahl erzeugt. Es gelang in dieser Zeit mit nur 2 Cupolöfen 48 Füllungen des Apparates vorzunehmen. Die gesammte erhaltene Stahlmenge war ziemlich 270 Tons. Das sonst erreichte Mittel in 24 Stunden ist 24 Füllungen des Bessemer-Apparates. (Engin. 1874. 7; Pol. C.-Bl. **28**. 458.)

Entwerthung der Steinkohlen durch Lagerung im Freien. Versuche hierüber haben ergeben, dass englische Peases-West-Coakskohlen durch 12 monatliche Lagerung im Freien keine Einbusse an Gewicht und im Heizeffecte erlitten. Dagegen ergaben sich bei westdeutschen Kohlen durchweg Abnahmen an Gewicht und Heizeffect bis zu 2, resp. 6 p. c. (Oesterr Ztschr. **22**. 195.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 33. **Chemisches** 19. August 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Respiration von Landpflanzen, von Jos. Boehm. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Terquem und **Trannin**, Neue Methode zur Bestimmung des *Brechungsexponenten von Flüssigkeiten*. (C. r. **78**. 1843.)

J. J. Müller, Ueber ein aus der Hamilton'schen Theorie der Bewegung hervorgehendes *mechanisches Princip*. (Pogg. Ann **152**. 105.)

Th. Petruschewski, Ueber directe und indirecte Bestimmung der *Pole an Magneten*. (Pogg. Ann. **152**. 42.)

Salet, Abänderung der *Gaspipette* von Doyère. Diese Pipette erleichtert in der vom Vf. vorgeschlagenen Form die damit vorzunehmenden Manipulationen bedeutend. Statt das Gas in die Pipette durch Aussaugen zu bringen oder durch Einblasen zu verdrängen, erzielt Vf. die nöthigen Druckveränderungen mittels einer mit Quecksilber gefüllten Kugel, die mit der Pipette durch einen starken Kautschukschlauch in Verbindung steht und die man höher oder niedriger stellen kann. Der Kautschukschlauch trägt einen Quetschhahn mit Schraube, der den Zufluss oder den Ausfluss des Quecksilbers aus der Kugel regelt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 529; Ber. Chem. Ges. **7**. 738.)

3. Anorganische Chemie.

S. Jolin, Ueber *Cerverbindungen*. Cerchlorür und Doppelverbindungen, Cerbromür, Fluorbromür, Sulphocyanür, Platocyanür, salpeters. Cerium, überchlors. Cerium, jods. u. überjods. Cerium und Doppelverbindungen desselben, selens. Cerium und Doppelverbindungen, selenigs. Cerium, unterschwefligs. und unterschwefels. Cerium, kohlens. Cerium und Doppelverbindungen, phosphors., ameisens., essigs. und oxalsaures Cerium. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 533.)

H. Sainte Claire-Deville und **H. Debray**, Ueber eine neue *Eigenthümlichkeit des metallischen Rhodiums*. Die Vff. haben schon vor langer Zeit gefunden, dass, wenn man Zink zum Auflösen der Platinmetalle benutzt und das Zink nachher durch Säuren löst, die genannten Metalle in gewisser Beziehung besondere Eigenthümlichkeiten zeigten. Aehnlich verhält es sich mit dem Rhodium und dem Iridium, wenn man diese durch Alkohol oder Ameisensäure aus ihren Lösungen in Form sehr fein vertheilter Pulver abscheidet. Auch sie zeigen in vieler Beziehung auffallende Eigenthümlichkeiten. Die Vff. beschränken sich jetzt nur auf einige kurze Notizen, da sie sehr mit der Herstellung grosser Mengen (27 Kgrm.) von reinem Iridium beschäftigt sind, welches zum internationalen Metermaasse benutzt werden soll; sie wollen sich durch diese Mittheilung nur das Recht der weiteren Untersuchung reserviren. Das feinpulverige Rhodium, in dem Zustande, wie es auf dem angeführten Wege erhalten wird, zersetzt unter Entwickelung von Wärme die Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlensäure, und zwar dauert diese Wirkung beliebig lange an. Auf die calorischen Erscheinungen, die hierbei auftreten, gehen sie für jetzt nicht näher ein. Sie werden dieselben mit Hülfe des Calorimeters studiren. Bei einer Temperatur, welche kaum

höher ist, als die gewöhnliche, zersetzt das pulverförmige Rhodium auch den Alkohol bei Gegenwart von Alkalien; es entwickelt sich Wasserstoff unter Entstehung von Essigsäure, selbst in sehr verdünnter Lösung. Wenn die Einwirkung des Rhodiums auf die Ameisens. anfängt schwächer zu werden, so genügt es, das Metall bei Gegenwart von Luft zu trocknen, worauf die Zersetzung wieder mit der früheren Lebhaftigkeit beginnt. Die Luft scheint also hier eine ähnliche Rolle zu spielen, wie bei dem Sieden, und die Zersetzung in Kohlensäure und Wasserstoff ist somit in gewisser Beziehung mit der Dampfbildung innerhalb einer Flüssigkeit zu vergleichen. Das Rhodium dürfte hiernach als ein neues Agens dieser Transformation chemischer Verbindungen erscheinen. Die genannte Eigenschaft verliert es selbst bei der Temperatur, bei welcher Glas erweicht, noch nicht. — Platin u. Palladium zeigen nichts Aehnliches, wohl aber Iridium und Ruthenium, welche sich gerade so, wie das Rhodium, verhalten. (C. r. **78**. 1782.)

4. Organische Chemie.

F. Fittica, Ueber *Cymole*. Die Cymole aus Campher, Ptychotisöl und Thymol sind unter sich identisch. Das in den Cymolen enthaltene Propyl ist Normalpropyl. Von dem Cymol, welches Methyl und Normalpropyl in der Parastellung enthält, leiten sich zwei Phenole her: das Pott'sche Cymophenol und das Thymol. Dem Cymophenol entspricht das Flesch'sche Thiocymol, dem Thymol das von dem Vf. erhaltene Thymocymolmerkaptan. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 303.)

P. Barbier, Ueber die Einwirkung der *Wärme auf die isomeren Kohlenwasserstoffe* von der Zusammensetzung des *Anthracens*. Man kennt drei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{28}H_{10}$: das Anthracen, Phenanthren und Tolan. Alle drei können durch Vereinigung zweier Moleküle Toluol unter Elimination von Wasserstoff hergestellt werden nach der Gleichung $2\,C_{14}H_8 = C_{28}H_{10} + 3\,H_2$. Das Toluol selbst aber ist ein complexer Kohlenwasserstoff derivirend von dem Formen u. dem Benzol: $C_2H_4 + C_{12}H_6 - H_2 = C_{14}H_8$. Hiernach scheint es möglich, dass die Isomerie der drei Kohlenwasserstoffe von der relativen Anordnung der genannten vier Kohlenwasserstoffmoleküle, aus welchen jene entstehen, herrühre. Zur Feststellung der Constitution erschien es dem Vf. nützlich, die verschiedenen Processe zu studiren, durch welche die drei Kohlenwasserstoffe Anthracen, Phenanthren und Tolan, in Folge successiver Wasserstoffentziehung aus dem Toluol und besonders durch Einwirkung der Wärme auf die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{28}H_{14}$, welche gleichfalls von dem Toluol deriviren, entstehen. Letztere sind das Dibenzyl, das Ditolyl u. das Benzyltoluol. Die Einwirkung der Wärme wurde in folgender Weise ausgeführt. In eine an dem einen Ende geschlossene böhmische Röhre brachte man den betreffenden Kohlenwasserstoff, zog das andere Ende der Röhre so weit aus, dass das Kautschukrohr der Luftpumpe darüber geschoben werden konnte, evacuirte möglichst vollständig u. schmolz dann die Röhre völlig zu. Man hüllte dieselbe hierauf mit Metallblech ein und erhitzte sie auf dunkle Rothgluth. In dieser Weise bringt die Wärme weniger complicirte Wirkungen hervor, als wenn man die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe durch glühende Röhren leitet, vorausgesetzt, dass die Temperatur 500° nicht übersteigt. Man erhält in der Regel keine kohligen Producte.

Einwirkung der Wärme auf Dibenzyl. Das Dibenzyl ist ein krystallisirter Kohlenwasserstoff, erzeugt durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorür, und kann durch die Formel $C_{12}H_4.C_2H_2(C_2H_2.C_{12}H_6)$ oder $C_{28}H_{14}$ ausgedrückt werden. Unter den oben genannten Bedingungen spaltet es sich in der Wärme sehr glatt in Toluol und Stilben nach der Gleichung $2\,C_{28}H_{14} = C_{28}H_{12} + 2\,C_{14}H_8$. Nach dem Erhitzen findet man in der Röhre eine braune Flüssigkeit, welche bei der Destillation in bei 110° siedendes Toluol und bei etwa 290° siedendes Stilben zerlegt werden konnte.

Einwirkung der Wärme auf das Stilben. Das Stilben seinerseits, in obiger Weise behandelt, zerfällt nach der Gleichung $3\,C_{28}H_{12} = 2\,C_{28}H_{10} + 2\,C_{14}H_8$ in Toluol u. Phenanthren.

Einwirkung von Wärme auf das Tolan. Hier ist die Reaction nicht so glatt; beim Oeffnen der Röhre findet man Kohle in voluminösen Mengen, imprägnirt durch einen bei 100° schmelzenden, stark nach Diphenyl riechenden Kohlenwasserstoff; überdies entsteht hierbei eine kleine Menge Benzol, doch keine Spur von Phenanthren. Wenn Tolan in geschlossenen Röhren mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und einer kleinen Menge rothen Phosphors auf 170—180° erhitzt wird, so erhält man wieder Stilben und bei fortgesetzter Einwirkung auch Dibenzyl. Hiernach scheint das auf nassem Wege u. bei niedriger Temperatur erhaltene Tolan in ziemlich naher Beziehung zum Dibenzyl zu stehen, wie die folgenden Formeln darthun:

Dibenzyl	$C_{12}H_4.C_2H_2(C_2H_2.C_{12}H_6)$	$= C_{28}H_{14}$
Stilben	$C_{12}H_4.C_2H_2(C_2.C_{12}H_6)$	$= C_{28}H_{12}$
Tolan	$C_{12}H_4.C_2 \quad (C_2.C_{12}H_6)$	$= C_{28}H_{10}$

Ueberdies zeigt die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die beiden Kohlenwasserstoffe Tolan

und Phenanthren, dass das Stilben ein Hydrür des Tolans ist, da das Phenanthren unter diesen Umständen keine Spur von Stilben giebt. Die Einwirkung der Wärme auf das Stilben oder das Tolanhydrür bewirkt also zugleich mit der Wasserstoffentziehung eine intramoleculare Umwandlung, in Folge deren die Benzolreste sich zu Phenanthren vereinigen:

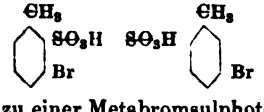
$$\underbrace{C_{12}H_4.C_2H_2(C_2.C_{12}H_5)}_{\text{Stilben}} = \underbrace{C_2.C_{12}H_4(C_{12}H_4.C_2H_2)}_{\text{Phenanthren.}} + H_2$$

Berthelot hat vor einigen Jahren über eine Erscheinung ähnlicher Art berichtet, nämlich über die Umwandlung von Aethylbenzol in Xylol durch Wärme.

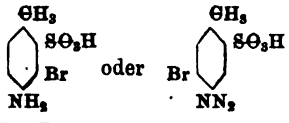
Bei dieser Gelegenheit macht Vf. noch Mittheilung über einen neuen Körper, welcher neben dem Stilben bei der Destillation des Benzylsulphids entsteht. Derselbe hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{12}S_2$; mehrere Male aus Alkoholäther umkrystallisirt, schmilzt er bei 168–169° und bildet dünne, glänzende Krystallblättchen, welche sublimirbar sind. (C. r. **78**. 1769.)

L. Bondonneau, Ueber das *Dextrin*. (Pol. J. **212**. 489; C.-Bl. 1874. 298.)

E. Weckwarth, Ueber die *Metabromorthosulphotoluolsäure*. Die Sulphosäuren des Metabromtoluols sind schon von Wroblevsky (Ann. Chem. Pharm. **168**. 166) durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Metabromtoluol dargestellt worden. Von den dabei entstehenden drei Säuren müssen zwei, α und β, die Constitution



besitzen; denn beim Schmelzen mit Kalihydrat lieferten beide Salicylsäure; die dritte (γ)-Säure gab bei gleicher Behandlung kein bestimmtes Resultat, es lässt sich daher noch nicht entscheiden, ob die Sulphurylgruppe in ihr die Stelle 4 oder 5 einnimmt. Um zu einer Metabromsulphotoluolsäure von bestimmter Constitution zu gelangen, ging Vf. von der von Jenssen (C.-Bl. 1874. 263) untersuchten Paramidoorthosulphotoluolsäure aus, welche bei Behandlung mit Brom, auch wenn dieses in grossem Ueberschusse angewandt wird, nur eine Monobromamidosulphotoluolsäure liefert, deren Constitution dem Schema



entspricht.

Die Paramidoorthosulphotoluolsäure lässt sich durch Erwärmen des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure darstellen, worüber v. Pechmann später berichten wird. Sie entsteht ferner bei der Reduction der Paranitroorthosulphotoluolsäure mit Schwefelammonium. Jenssen übergoss festes Paranitrotoluol mit reiner Schwefelsäure und leitete so lange Schwefelsäureanhydrid unter Erwärmung hinzu, bis eine Probe in Wasser sich klar auflöste; die wässerige Lösung wurde mit kohlensaurem Barium oder kohlensaurem Blei behandelt, das paranitrosulphotoluolsaure Barium oder Blei in das Ammoniumsalz verwandelt und dieses auf bekannte Weise mit Schwefelammonium reducirt.

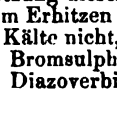
Nach zahlreichen Versuchen kann Vf. das folgende Verfahren als das vortheilhafteste zur Darstellung grösserer Mengen der Paramidoorthosulphotoluolsäure und der Orthoamidoparasulphotoluolsäure empfehlen. In eine Anzahl Literkolben werden je 200 C.-C. Toluol und 200 C.-C. rauchender Schwefelsäure gebracht und durch Umschütteln mit einander vereinigt. Das Schütteln muss Anfangs vorsichtig, zuletzt heftiger geschehen, weil zu Anfang eine bedeutende Erhöhung der Temperatur eintritt, und erst wenn diese wieder sinkt, die Lösung der letzten Antheile des Totuols durch innigere Berührung mit der Schwefelsäure befördert werden muss. Nach etwa einer Stunde ist in der Regel die Verbindung des Toluols mit der Schwefelsäure vollendet und ein dickflüssiges oder auch krystallinisch erstarrtes Gemenge von Ortho- und Parasulphotoluolsäure entstanden. Zu diesem Gemenge setzt man tropfenweise Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, wobei nach jedem Zusatze tüchtig umgeschüttelt und mit weiterem Zusatze gewartet wird, bis die sehr heiss gewordene Mischung sich wieder abgekühlt hat. Die Einwirkung der Salpetersäure ist vollendet, wenn auch nach Zusatz einer grösseren Menge derselben keine Erwärmung mehr wahrnehmbar ist. Die beiden Sulphosäuren sind durch diese Operation in Paranitroorthosulphotoluolsäure und Orthonitroparasulphotoluolsäure übergeführt. Man giesst sie unter Umrühren in etwa das sechsfache Vol. Wasser, colirt nach mehrstündigem Stehen von etwas abgeschiedenem Dinitrotoluol und neutralisirt mit Kalkhydrat. Der gefällte Gyps wird auf einem Spitzbeutel gesammelt, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit nochmals mit heissem Wasser angerührt, wieder auf den Spitzbeutel gebracht und zuletzt tüchtig abgepresst. Zur Trennung der beiden Nitrosulphotoluolsäuren können mehrere Wege eingeschlagen werden. Es wird entweder die Flüssigkeit, welche die Calciumsalze enthält, zur Krystallisation verdampft

und das zuerst anschiessende orthonitroparasulphotoluolsaure Calcium von dem später herauskrystallisirenden paranitroorthosulphotoluolsauren Calcium getrennt; da aber die Differenz in der Löslichkeit beider Calciumsalze nicht sehr gross ist, so muss in der Regel mit den aus ihnen dargestellten Amidosulphosäuren noch ein Trennungsverfahren eingeschlagen werden. Oder man fällt mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung der Calciumsalze das Calcium, neutralisirt mit kohlensaurem Blei und trennt die beiden Bleisalze durch Krystallisation. Das orthonitroparasulphotoluolsaure Blei ist so viel schwerer löslich als das Salz der anderen Säure, dass sich die Trennung leicht vollständig bewirken lässt. Aus der heissen Lösung der Calcium- oder Bleisalze wird mit kohlensaurem Ammonium kohlensaures Calcium oder Blei gefällt, das Filtrat mit concentrirtem wässerigen Ammoniak vermischt und nun ein rascher Strom Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Es ist nicht leicht zu erkennen, wann genügend Schwefelwasserstoff eingeleitet ist. Zu Anfang findet Erwärmung statt und es scheidet sich Schwefel in reichlicher Menge aus, bald kühlt sich die Flüssigkeit wieder ab und es ist keine Reaction mehr wahrzunehmen. In der Regel wurde dann bis zum folgenden Tage stehen gelassen und nun nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Reduction als beendigt angesehen, wenn durchaus keine Temperaturerhöhung mehr wahrzunehmen war. Die Lösung wird in Schalen abgedampft, bis alles Schwefelammonium verflüchtigt ist, vom abgeschiedenen Schwefel filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction vermischt. Nach 12 Stunden haben sich die beiden Säuren Orthoamidoparasulphotoluolsäure und Paramidoorthosulphotoluolsäure fast vollständig abgeschieden, die Mutterlaugen enthalten neben viel Salmiak nur noch geringe Mengen derselben, die sich durch Abdampfen etc. nur mühsam vom Salmiak befreien lassen und immer dunkel gefärbt erscheinen. Hat man die schon vorher vollständig getrennten Nitrosäuren mit Schwefelammonium behandelt, so gewinnt man natürlich auch sogleich die reinen Amidosäuren, welche nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollkommen farblos sind. Waren dagegen die Nitrosäuren nicht ganz rein, wenn man sie z. B. nur als Calciumsalze getrennt hatte, so wird jede der Amidosäuren mit der andern verunreinigt sein. Man verwandelt sie dann durch Auflösen in Barytwasser in die Bariumsalze, verdunstet die Lösung im Wasserbade, bis eine Salzhaut auf der Oberfläche sich bildet und lässt mehrere Tage stehen. Die erste Krystallisation von reinem orthoamidoparasulphotoluolsaurem Barium wird herausgenommen, die Mutterlauge wieder eingedampft, stehen gelassen etc., und dieses so oft wiederholt, bis sich auch bei längerem Stehen keine Krystalle mehr bilden. In der Mutterlauge ist dann nur noch das sehr leicht lösliche paramidoorthosulphotoluolsaure Barium. Die Bariumsalze werden in heissem Wasser gelöst und mit der genau hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure das Barium gefällt; das heisse Filtrat setzt beim Erkalten die Säuren ab.

Die Orthoamidoparasulphotoluolsäure und Paramidoorthosulphotoluolsäure lassen sich leicht an der Krystallform unterscheiden, erstere krystallisirt in Nadeln u. Prismen, letztere in Rhomboëdern. Ferner wird die wässerige Lösung der Orthoamidosäure in der Wärme durch Eisenchlorid dunkel violet, die Paramidosäure roth gefärbt. Trägt man in einige Tropfen rauchender Salpetersäure etwas fein gepulverte Orthoamidosäure, so löst sie sich ohne Färbung und nach dem Verdünnen mit Wasser entsteht, wenn die Lösung concentrirt ist, ein Niederschlag; beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung färbt sie sich nur gelb. Die Paramidosäure löst sich ebenfalls in rauchender Salpetersäure, giebt aber mit Wasser verdünnt keinen Niederschlag und kocht man die verdünnte Lösung, so tritt blutrothe Färbung ein.

Zu den von dem Vf. beabsichtigten Versuchen diente die Paramidoorthosulphotoluolsäure. Sie wurde durch Zusatz von Brom zu ihrer heissen wässrigen Lösung in die einfach gebromte Säure verwandelt, welche sich zum Theil schon beim Erkalten, zum Theil nach dem Abdampfen der von Bromwasserstoff stark sauren Lösung in Nadeln abschied. Jensen hat diese Säure schon beschrieben und Vf. kann seine Angaben vollständig bestätigen. In dieser Metabromparamidoorthosulphotoluolsäure ersetzte er nach der Methode von Griess die Gruppe NH_2 durch H und gelangte so zu der Metabromorthosulphotoluolsäure. Die fein zerriebene gebromte Säure wurde in wenig Wasser suspendirt u. mehrere Stunden salpetrige Saure durch den Brei geleitet; die Einwirkung schien nur sehr langsam vor sich zu gehen und Erwärmung konnte nicht wahrgenommen werden. Weit besser ging die Reaction, als die fein gepulverte Säure in absolutem Alkohol vertheilt und dann salpetrige Säure eingeleitet wurde. Der Brei wurde krystallinisch, nahm eine hellrothe Farbe an und wurde dann auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Die Zusammensetzung dieser Diazoverbindung ist:



Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verpufft sie. Von Wasser wird sie in der Kälte nicht, beim Erwärmen unter Stickgasentwickelung und Bildung von Bromsulphokresolsäure zersetzt. Mit absolutem Alkohol zerlegt sich die Diazoverbindung beim Erwärmen unter Stickgasentwickelung und

Bildung der *Metabromorthosulphotoluols*., $C_6H_3\begin{cases}CO_2\\SO_3H\\Br.\end{cases}$ Diese Zersetung erfolgt weit leichter als bei den meisten ähnlichen Diazoverbindungen schon beim Erwärmen mit Alkohol im offenen Gefässe und nicht erst, wenn der Siedepunkt durch Eintauchen des Ableitungsrohres in eine Quecksilbersäule erhöht worden ist. Die stark gefärbte Lösung wurde im Wasserbade eingedampft und der zurückbleibende braune Syrup — der keine Neigung zu krystallisiren zeigte — mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Blei gekocht. Das gut krystallisirende Bleisalz wurde zur Darstellung der übrigen Verbindungen benutzt. Die aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als schwach gelb gefärbter Syrup, der in der Kälte krystallinisch erstarrt. Unter dem Mikroskope lassen sich deutlich ausgebildete weisse rhombische Tafeln erkennen, die sehr zerfliesslich sind. Aus den Salzen scheint die Identität dieser Säure mit der β-Säure Wroblevsky's hervorzugehen, obgleich nicht immer derselbe Krystallwassergehalt gefunden wurde. Es spricht hiefür auch die Aehnlichkeit der bei Behandlung mit Salpetersäure aus beiden Säuren entstehenden Nitroverbindungen.

Es folgt hierauf die Beschreibung des Kalium-, Natrium-, Barium-, Strontium-, Kupfer-, Bleisalzes, sowie des Metabromsulphotoluolchlorürs, des Metabromsulphotoluolamids, der Nitrometabromorthosulphotoluolsäure und deren Natrium-, Barium- u. Calciumsalz. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 191.)

M. Hayduck, Ueber die *Orthoamidoparasulphotoluolsäure* (vergl. die kurze Notiz C.-Bl. 1874. 357). Diese Säure wurde aus der Orthonitroparasulphotoluolsäure nach dem in der vorstehenden Mittheilung v. Weckwarth angewandten Verfahren dargestellt. Ihre Formel ist $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2,H_2O\\SO_3H\end{cases}$; sie krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in langen weissen Nadeln, aus verdünnterer Lösung in soliden vierseitigen Prismen; 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 0,974 Thle. der Säure; in heissem Wasser ist sie viel leichter, in Alkohol fast gar nicht löslich. Ueber Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser langsam, aber vollständig, und die Krystalle werden weiss und undurchsichtig; beim Erhitzen auf dem Platinbleche verknistern die Krystalle und verbrennen dann unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle; beim Erhitzen im Röhrchen zersetzen sie sich, ohne vorher zu schmelzen. Mit conc. Salzsäure auf 200° erwärmt, tritt keine Veränderung ein. Das Bariumsalz krystallisirt mit $2\frac{1}{2}H_2O$, das Bleisalz wasserfrei. Das Verhalten der *Diazoverbindung* gegen Bromwasserstoff ist analog dem der übrigen Verbindungen ähnlicher Constitution. In der Kälte wirkt die conc. wässerige Lösung der Säure kaum ein, in der Wärme entwickelt sich stürmisch Stickgas und die klare Lösung lässt beim Verdampfen im Wasserbade einen braunen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure feine mikroskopische Nadeln ausbilden Die bei dieser Reaction entstehende Verbindung ist eine Bromsulphotoluolsäure, über deren Constitution nach Art der Entstehung kein Zweifel sein kann. Es ist die *Orthobromparasulphotoluolsäure*. Das Kaliumsalz ist wasserfrei, das Bariumsalz krystallisirt mit $2H_2O$, das Bleisalz mit $2\frac{1}{2}H_2O$. Aus dem Kaliumsalze wurde durch Phosphorchlorid das Chlorür $C_7H_6BrSO_2Cl$, und aus diesem durch conc. wässeriges Ammoniak das Amid $C_7H_6BrSO_2NH_2$ dargestellt.

Beim Destilliren der Orthoamidoparasulphotoluolsäure mit Kalihydrat geht viel Ammoniak und etwas Anilin über, dessen Entstehung sich daraus erklärt, dass beim Schmelzen der Säure mit Kalihydrat, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wird, Anilin auftritt. Die dunkelbraune Schmelze enthält *Anthranilsäure*, welche man erhält, wenn man jene mit Schwefelsäure ansäuert (wobei viel schweflige Säure entweicht), mit Aether ausschüttelt und den Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Entstehung der Anthranilsäure erfolgt nach der Gleichung

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + 3KHO = C_6H_9\begin{cases}COOK\\NH_2\\H\end{cases} + SO_4K_2 + 6H$$

Anthranilsäure.

Es ist also hier die Sulphurylgruppe nicht, wie es sonst in der Regel geschieht, durch HO, sondern durch H ersetzt und ausserdem CH_3 zu COOH oxydirt. Dass nichts desto weniger schweflige Säure beim Ansäuern der Schmelze auftritt, hat seinen Grund in der Reduction der in obiger Gleichung aufgeführten Schwefelsäure durch den Wasserstoff. Die Orthoamidoparasulphotoluolsäure giebt bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure ein deutlich nach Chinon riechendes Destillat, welches durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben kleine, unter dem Mikroskope erkennbare Täfelchen hinterlässt. Leichter gelingt die Darstellung gechlorter Toluchinone durch Behandlung der Amidosäure mit Salzsäure und chlors. Kalium. Aus dem Reactionsproducte wurde

Trichlororthotoluchinon, $C_6.CH_3.O_2.Cl_3$ abgeschieden, welches wohl noch mit einem chlorärmeren Chinon verunreinigt war. Die Orthoamidoparasulphotoluolsäure giebt mit Brom nur eine Verbindung: *Dibromorthoamidoparasulphotoluolsäure*, $C_6H\begin{cases}CH_3\\NH_2\\SO_3H\\Br_2\end{cases}H_2O$, welche aus Wasser in langen haarfeinen Nadeln, die beim Trocknen sehr zusammenfallen und eine seideglänzende Masse bilden, aus heissem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, bei Siedehitze leichter löslich ist. Das Bariumsalz krystallisirt mit $9\,H_2O$.

Die oben erwähnte *Diazoorthoamidoparasulphotoluolsäure*, $C_6H_3\begin{cases}C_6H_3\\N\\SO_3\end{cases}>N$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidosäure. Sie besteht aus gut ausgebildeten mikroskopischen monoklinen Prismen, die dem unbewaffneten Auge als weisses Pulver erscheinen; sie explodirt durch den Schlag eines Hammers und verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinbleche lebhaft unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. In kaltem Wasser ist sie ohne bemerkbare Zersetzung löslich, beim Erwärmen tritt lebhafte Stickgasentwickelung ein. Von Alkalien wird sie zugleich unter Braunfärbung zersetzt. Die beim Kochen mit Wasser entstandene Lösung ist braun gefärbt und hinterlässt beim Verdunsten einen braunen, nicht krystallisirenden Syrup von *Orthokresolparasulphosäure*, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Dioxybenzoësäure, sondern *Salicylsäure* giebt. Auch in diesem Falle wird die Sulphurylgruppe durch H ersetzt. Die Diazoverbindung zersetzt sich mit absolutem Alkohol nicht so wie ihre Isomeren. Es wird nicht unter Stickgasentwickelung und Oxydation des Weingeistes zu Aldehyd eine Parasulphotoluolsäure gebildet, sondern das Aethyl tritt mit in die neue Verbindung ein und es entsteht *Aethylkresolsulphosäure* nach der Gleichung

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\N\\SO_3\end{cases}>N + C_2H_5OH = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_2H_5O\\SO_3H\end{cases} + 2N.$$

Das Kaliumsalz bildet perlmutterglänzende weisse Nadeln mit H_2O, das Bariumsalz weisse mikroskopische, zu Warzen vereinigte Prismen mit $3H_2O$, das Bleisalz lange, haarfeine, weisse, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln mit $3\,H_2O$. Das Chlorür ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel; das Amid stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren kleine glänzende Blättchen dar.

Mit Methylalkohol giebt die Diazoverbindung eine analoge Reaction unter Entstehung von Methylkresolsulphos., deren Bariumsalz kleine glänzende Krystallblätter mit $2H_2O$ bildet.

Die Orthoamidoparasulphotoluolsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung einer *Nitrodiazoverbindung*, $C_6H_2\begin{cases}CH_3\\N\\SO_3\\NO_2\end{cases}>N$, und aus dieser entsteht beim Kochen mit Wasser *Nitroorthokresolparasulphosäure*, deren Bariumsalz mit $6\frac{1}{2}H_2O$ in orangerothen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, während ein anderes mit $5\,H_2O$ honiggelbe, harte, gut ausgebildete Krystalle giebt. Aus der Nitrodiazoverbindung entsteht bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure in der Wärme *Nitroorthobromparasulphotoluolsäure*, deren Bariumsalz mit $3\,H_2O$ kleine atlasglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln darstellt. (Ann. Chem. Pharm. **172**. 204.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Schuhmacher, Beiträge zur Morphologie und Biologie der *Alkoholhefe*. Reess hat bekanntlich vor einigen Jahren nachgewiesen, dass die Hefe sich nicht ausschliesslich durch Sprossung fortpflanzt, sondern dass bei Cultur der Hefe auf festen Substraten im feuchten Raume durch endogene Bildung neue Zellen entstehen, welche von ihm als Ascosporen angesehen werden. Wenn sich diese Auffassung auch mit Recht bekämpfen lässt, so steht doch fest, dass sich die Hefe unter Umständen auch durch freie Zellbildung vermehrt, wodurch ein neues Kriterium für diesen Organismus gegeben ist. Die Resultate von Reess beziehen sich wohl auf Bier-, nicht aber auf Branntweinhefe, welche letztere er als eine Culturvarietät von Saccharomyces cerevisiae Meyen ansieht. Diese Aussage ist indess nur als eine Vermuthung aufzufassen, da Reess über diese Hefeart keine eingehenderen Versuche angestellt hat. Der Vf. constatirte, dass sich auf gewissen, im feuchten Raume lange haltbaren Substraten, namentlich auf frischen, angeschnittenen Kartoffeln auch aus den Zellen der Branntweinhefe (Presshefe) die fragliche Ascusform erziehen lasse. Die „Ascosporen" erscheinen in der Regel erst nach Wochen, während sie bei der Bierhefe schon nach einigen

Tagen fertig gebildet sind. Die zweite Frage, mit deren Lösung sich der Vf. beschäftigte, betrifft die niedrigsten Temperaturen, welche die Hefe lebend zu ertragen vermag. Schon Cagniard-Latour und später Melsens haben dargethan, dass Hefe, welche einer Temperatur von 60° bis —91° C. ausgesetzt war, ihre Gährkraft nicht gänzlich eingebüsst hat. Da aber durch Versuche von M. Manassein constatirt wurde, dass auch todte Hefe eine — freilich nur begrenzte — Zuckermenge zur Vergährung bringen kann, so ist es nicht mehr erlaubt, aus den Versuchen der beiden erstgenannten Forscher zu folgern, dass Hefe die Einwirkung so niedriger Temperatur überlebt. Es ist vielmehr zur Entscheidung dieser Frage nothwendig, zu untersuchen, ob eine so weit abgekühlte Hefe noch fortpflanzungsfähig ist. Vf. fand, dass selbst eine Hefe, welche der niedrigsten Temperatur ausgesetzt war, die er überhaupt erzielen konnte (—113° C.; durch Mischung fester Kohlensäure mit Aether unter der Luftpumpe) in Zuckerlösungen noch zur Sprossung zu bringen war. Es zeigt sich mithin neuerdings, welch resistenter Organismus die Hefe ist. Sie erträgt im trockenen Zustande durch Stunden hindurch eine Temperatur von 100° C. (Wiesner), durch kürzere Zeit hindurch in eben diesem Zustande sogar eine Erwärmung auf 130° (M. Manassein), und geht als Organismus noch nicht zu Grunde, wenn sie im normalen wasserhaltigen Zustande auf eine Temperatur von —113° C., und wahrscheinlich noch darunter, gebracht wird. (Wien. Anz. 1874. 122.)

A. Poehl, Ueber die *Glykose im Roggen- und Weizenmehl.* Vom Jahre 1833, seitdem de Saussure seine Arbeit über die Bestandtheile des Weizenkornes veröffentlicht und die Frage über die Existenz des Zuckers im Korne oder im Mehle angeregt hatte, sind die Ansichten der Chemiker verschieden gewesen und noch bis jetzt nicht übereingekommen, so dass Ritthausen (1872) bei Besprechung dieses Punktes seinen Zweifel über die Vermuthungen von de Saussure ausspricht. Nach de Saussure besitzt ein von ihm aus der weingeistigen Lösung des Klebers dargestellter Körper, den er Mucin nannte, die Eigenschaft Stärke in Zucker verwandeln. Mège-Mouriès nannte den zuckerbildenden Körper Cerealin und behauptete, dass dieser in Gegenwart von Wasser die Stärke in Glykose verwandelt; doch war es ihm nicht möglich, seine Annahme, dass die Glykose im Korne nicht existirt, experimentell zu beweisen. Peligot und Krocker behaupteten, dass weder im Korne noch im gemahlenen Getreide Zucker vorhanden wäre. Das von ihnen angewandte saccharimetrische Verfahren bestand darin, dass die Menge des gelöschten Kalkes bestimmt wurde, welche sich in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit löst, indem der gelöste Kalk und der in der Flüssigkeit gelöste Zucker proportional sind. Bibra fand bei der Controle der Arbeiten von Krocker und Peligot, dass sich alle Beide geirrt haben; zuletzt meinte Bibra den Zucker auch im Korne nachgewiesen zu haben, indem er durch den Gährungsprocess und durch polarisirtes Licht im wässrigen Auszuge des zerstossenen Weizens Zucker fand; so kommt Bibra zu folgendem Ausspruche: „Ich glaube, dass der Zucker, welcher im Mehle des Weizens gefunden wird, nicht erst durch die Behandlung mit Wasser oder durch irgend einen Vorgang beim Mahlen erzeugt wird, sondern dass er bereits im Weizenkorne existirt."

Dem Vf. ist es gelungen, durch folgende Versuche nachzuweisen, dass Glykose im Roggen- wie im Weizenkorne nicht existirt, sondern unter gewissen Bedingungen sich erst bildet. Die Methoden, die von den oben erwähnten Forschern angewandt wurden, konnten bei einer Untersuchung auf den Gehalt von Glykose nie zu einem negativen Resultate führen, aus dem Grunde, weil sie das Korn stets in Gegenwart von Wasser bearbeiteten und durch diesen Umstand eine Glykosebildung hervorriefen. Um die zu untersuchenden Weizen- und Roggenkörner möglichst trocken zu erhalten, befreite Vf. dieselben vom hygroskopischen Wasser, indem er sie im Luftbade bei 90° C. bis zum constanten Gewichte trocknete, alsdann zerstiess er sie möglichst schnell in einem Mörser und digerirte dieses Mehl mit Alkohol (95 p. c.). Bei dieser Operation musste sich die vorhandene Glykose lösen. Den alkoholischen Auszug dampfte Vf. über dem Wasserbade ein, behandelte den Rückstand mit Wasser, filtrirte die Lösung und trennte somit die unlöslichen Eiweisskörper vom Zucker. Die erhaltene Flüssigkeit untersuchte er nach Fehling auf den Gehalt an Dextrose und erhielt sowohl beim Weizenkorne wie beim Roggenkorne negative Resultate. Folglich ist also weder im Weizenkorne noch im Roggenkorne Glykose vorhanden.

Mit dem nächstfolgenden Versuche weist Vf. nach, dass eine so geringe Quantität Wasser, wie das hygroskopische, beim Zerstossen der Körner schon Ursache zur Zuckerbildung geben kann. Zu diesem Zwecke wurden sowohl Weizen- wie Roggenkörner zerstossen, ohne dieselben vorher zu trocknen und alsdann unterwarf Vf. sie derselben obenerwähnten Untersuchung, die er angewandt hatte, um die Abwesenheit der Glykose zu beweisen. Zum Resultat erhielt er, dass eine Zuckerbildung stattgefunden hatte, denn in den schliesslich erhaltenen wässrigen Lösungen war Dextrose nachweisbar. Die Nothwendigkeit des Zerkleinerns der Körner zur Zuckerbildung erklärt sich dadurch, dass unter solchen Umständen die Einwirkung des Mucedin's auf die Stärke möglich ist, weil die Eiweisskörper in den äusseren Zellenschichten des Kornes (Sarcocarpium, Endocarpium, Testa und Perisperm) liegen, die Stärkemehlzellen dagegen vorwiegend den centralen Theil des Kornes bilden. Die Quantität der sich unter obenerwähnten Umständen bildenden Glykose ist

eine sehr geringe und darf in einem gut aufbewahrten Roggen- oder Weizenmehle nicht bedeutend sein. Ergiebt jedoch die Analyse eines Roggen- oder Weizenmehles einen erheblichen Gehalt an Glykose, so kann dieser Umstand als ein sicheres Zeichen gelten, dass sich das untersuchte Mehl in einem feuchten Zustande befunden hat. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13**. 321; vom Vf. mitgetheilt.)

Ch. Mène, Analysen von *Bier und Malz*. In der folgenden Tabelle bezeichnen die Buchstaben der ersten Rubrik S.-G Sommergerste, W.-G. Wintergerste; in der zweiten Rubrik sind die Firmen der Fabrikanten verzeichnet und in der dritten finden sich die Benennungen der Biere.

Zusammensetzung der Biere.

Gersten-Sorten	Firmen der Brauereien	Namen und Eigenschaften	Dichte	Alkohol	Verdampfungsrückstand der Liter Grm.	Asche p. c. Grm.	Stickstoff p. c. Grm.
S.-G.	Detalle et Cie., Ham (Somme)	B. brune ord.	1,0100	3,6	50,120	1,920	0,785
S.-G.	„ „	B. blonde ord.	0,9973	4,4	48,000	1,080	—
S.-G.	„ „	B. d'ouvriers	1,0106	4,5	57,120	1,520	0,722
S.-G.	„ „	B. des Dames	1,0113	4,0	48,600	1,600	0,760
S.-G.	Lux et Cie., Paris (Seine)	B. légère	1,0106	3,8	42,480	1,800	0,620
S.-G.	Schmidt et Cie. „	Bock jeune	1,0255	4,3	51,400	2,600	0,770
S.-G.	„ „	B. de conserve	1,0182	4,4	57,210	2,400	0,800
W.-G.	Wattebleed (Vernelles) Pas de Calais	B. brune ord.	1,0050	4,5	39,440	1,280	—
W.-G.	„ „	B. blonde ord.	1,0078	4,5	35,800	1,440	0,710
W.-G.	Meesemaëker, Dunkerque (Nord)	Vin d'orge	1,0130	5,5	73,120	3,700	0,840
W.-G.	„ „	Gale ale	1,0127	5,2	68,960	1,200	—
W.-G.	Pollet, Courtrai (Belgien)	B. d'export	1,0080	4,5	48,160	1,195	0,750
W.-G.	Hauthyssen, Hannut (Liège)	B. brune ord.	1,0115	4,7	51,105	1,310	0,715

Analysen der Malzsorten.

	Schmidt et Cie. Paris	Wattebleed (Pas-de-Calais)	Lux et Cie. Paris	Malengreau St. Ghislain (Belgien)
Wasser	9,820	9,980	9,550	10,030
Dextrin	5,690	5,520	5,615	5,490
Stärke	48,430	45,950	47,800	46,450
Cellulose	10,110	9,890	10,200	11,580
Stickstoffhaltige Substanz	9,200	8,780	8,715	8,550
Asche	2,620	2,420	3,300	2,415
Fette	14,130	17,460	15,820	16,485

(C. r. **79**. 55.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Junghann, Ein einfaches Gesetz für die Entwickelung und Gruppirung der *Krystallzonen*. (Pogg. Ann. **152**. 68.)

Schrauf, Ueber ein neues Mineral: *Veszelyit*. Der Fundort dieses Minerals ist Morawicza bei Bogsan im Banate. Daselbst sind die Eisenerzvorkommnisse das Object der bergmännischen Ausbeute. Diese Eisensteinlagerstätten gehören dem grossen „Banatit"-Zuge an, welcher sich von Dognaczka bis an das ebengenannte Bogsan erstreckt. Ihrer Genesis nach sind diese Eisenerzvorkommnisse Contactbildungen an der Grenze von Banatit, Kalkstein und Glimmerschiefer. Ein Theil der abbauwürdigen Mittel besteht vorherrschend aus Brauneisen, ein anderer aus Magneteisen mit Granatfels. Aus dieser Region des Granatfels stammt das neue Mineral. Vf. hat von demselben einige Handstücke Ende April durch Berenger freundlichst übermittelt erhalten und alsbald die Neuheit des Minerales ausgesprochen. Der Vf. giebt diesem Minerale den Namen Veszelyit, dem Bergverwalter Veszely in Morawitza zu Ehren, dessen mineralogischem Scharfblicke und eifrigem Sammeln wir bereits zahlreiche interessante und neue Mineralvorkommnisse verdanken.

Die wichtigsten Charaktere dieses neuen Minerals sind folgende: Der Veszelyit bildet blaugrüne krystallisirte Krusten, aufsitzend und enge verwachsen mit dem Granatfels. Die Krusten, sowie einzelne verstreute Krystalle sitzen einseitig auf den Handstücken, so dass wir an eine Entstehung des Minerals durch Infiltration in eine Spalte denken müssen.

Die Analyse ergab dem Vf. 16 p. c. Wasser und 57,2 p. c. Kupferoxyd, welche Zahlen genau mit der Formel $4CuOP_2O_5 + 5H_2O$ stimmen. Zu dieser chemischen Prüfung diente ein vollkommen rein ausgesuchtes, gut getrocknetes und aus Krystallfragmenten bestehendes Material, wenn auch in nur minimaler Quantität. Bei ca. 100° entweicht 1 Aeq. Wasser, und das Mineral verliert seine blaugrüne Farbe und wird olivengrün; die übrigen Aeq Wasser entweichen bei heller Rothgluth. Von Eisen wurden Spuren, hingegen von Arsensäure keine bemerkbaren Mengen aufgefunden. Die Gestalt der Krystalle ist durch die Combination von Prisma und Doma gebildet. Das Krystallsystem ist triklin. Das Parameterverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}96529 : 1 : 0{,}71516;\ \xi = 92° 1',\ \eta = 101° 3',\ \zeta = 91° 9'.$$

Vorherrschend sind Flächen M (110), m (1$\bar{1}$0) e (011), η (01$\bar{1}$); hingegen untergeordnet B (010) und in den Zonen Me und $m\eta$ die Pyramiden p (1$\bar{2}$1) und π (1$\bar{2}\bar{1}$). Die wichtigsten charakteristischen Winkel sind:

$B'\pi$	= 38° 57′	Bp	= 38° 10′	$m\pi$	= 72° 30′
BM	= 45° 42′	Bm'	= 47° 20′	Mp	= 70° 35′
Mn	= 86° 58′	Mm'	= 93° 2′	$e\eta$	= 70° 10′
Be	= 53° 24′	$B\eta$	= 56° 26′	$\pi\eta$	= 34° 27′
$M'\eta$	= 74° 30′	$m\eta$	= 60° 20′	pe	= 32° 15′
Me	= 58° 0′	$m'e$	= 73° 10′.		

Die Härte des Minerals ist 4. Die Dichte an minimalen Quantitäten bestimmt ergab 3,5.

In Folge seiner Zusammensetzung bildet das neue Mineral ein Glied in der Reihe der Kupferphosphate mit 4CuO, welcher mit $1H_2O$ der Libethenit, mit $3H_2O$ der Tagilit und nun mit $5H_2O$ der Veszelyit angehört. (Wien. Anz. 1874. 135.)

G. vom Rath, *Mineralogische Mittheilungen:* Ein neuer Beitrag zur Kenntniss der Krystallisation und der Zwillingsbildungen des *Tridymits*. Ein *Kalkspathzwilling* vom Oberen See aus der Sammlung zu Schloss Schaumburg. Merkwürdige Verwachsungen von *Rutil* und *Eisenglanz*. Merkwürdige Krystalle von *künstlichem gediegen Kupfer*. *Hypersthen* von Mont Dore in der Auvergne, entdeckt von des Cloizeaux. Der *Foresit*, ein neues Mineral aus der Zeolithfamilie auf Granitgängen der Insel Elba. *Andesine* aus Trachyten des Hochlandes von Ecuador. *Krystallform des Cordierits* von Laach. *Gelber Augit* vom Vesuv. (Pogg. Ann. **152**. 1.)

C. M. Kurtz, Ueber die *Soffionen Toscana's*. (Pol. J. **212**. 493.)

Ueber die Respiration von Landpflanzen,

von

Jos. Boehm.

(Forts.)

Tabelle I.

Versuche in Wasserstoff im Sonnenlichte unter Wasser, am 15. August 1871. Temperaturmaximum des Kühlwassers 32° C., in den Absorptionsröhren 33° C. Dauer der Exposition von $9^1/_4$ bis $3^1/_2$ Uhr.

Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Gefundener Sauerstoff in C.-C.	Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
0,115	0,156	0,273	0,314	1,38
0,205	0,185	0,128	0,108	1,69
0,216	0,254	0,319	0,357	1,57
0,319	0,297	0,165	0,143	1,55
0,368	0,301	0,173	0,106	1,25

Tabelle II.

Enthält die Resultate einer gleichzeitig mit der vorigen angestellten Versuchsreihe im Dunkeln. Die Temperatur stieg in der Röhre mit dem Thermometer unter der Tuchhülle nur bis 29,4°C.

Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Kohlensäure-Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
2,808	2,980	0,172	1,65
3,245	3,559	0,314	1,58
3,485	3,896	0,411	1,31
3,741	4,147	0,406	1,53
4,214	4,820	0,606	1,84

Tabelle III.

Versuche in Wasserstoff im Dunkeln bei einer Temperatur von 21°C., am 17. August 1871, von 9 bis $4^1/_2$ Uhr.

Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Kohlensäure-Ueberschuss	Blattvolumen
1,872	2,166	0,244	1,50
2,106	2,651	0,545	1,43
2,244	2,730	0,486	1,69
2,527	3,053	0,526	1,58
3,305	3,968	0,663	1,64

Tabelle IV.

Versuche in Wasserstoff bei einer Temperatur von 16°C. im Dunkeln (in einem Keller), am 20. August 1872, von $9^1/_4$ bis $4^1/_2$ Uhr.

Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Kohlensäure-Ueberschuss	Blattvolumen
1,605	2,001	0,398	1,37
1,454	1,993	0,549	1,48
1,792	2,069	0,277	1,53
2,050	2,377	0,327	1,64
2,533	2,994	0,461	1,58

Tabelle V.

Versuche in Wasserstoff bei einer Temperatur von 6—7°C. im Keller unter Eiswasser, am 12. September 1872, von $9^1/_2$ bis 5 Uhr.

Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Kohlensäure-Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
0,749	0,997	0,248	1,42
0,858	1,219	0,361	1,36
0,964	1,341	0,377	1,47
1,266	1,752	0,486	1,66

Das Gas des 5. Apparates dieser Versuchsreihe ging beim Einschmelzen in eine Glasröhre verloren.

Tabelle VI.

Versuche in Wasserstoff, am 25. Aug. 1871. Die Absorptionsröhren blieben nach der ersten Ablesung von 9 bis $1^1/_2$ Uhr bei einer Temperatur von 21,4°C. im verdunkelten Gaszimmer stehen und wurden dann bis $4^1/_2$ Uhr dem Sonnenlichte exponirt. Die Temperatur stieg hier bis 29°C.

Volumvergrösserung in C.-C.		Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Gefundener Sauerstoff in C.-C.	Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
Im Dunkeln	An der Sonne				
0,758	0,279	0,101	1,120	0,184	1,56
0,790	0,144	0,210	0,938	0,214	1,21
1,003	0,172	0,264	1,067	0,156	1,54
1,043	0,114	0,236	1,147	0,226	1,39
1,247	0,164	0,302	1,481	0,372	1,54

Tabelle VII.

Versuche in Wasserstoff, am 4.—5. Sept. 1871. Die Absorptionsröhren blieben nach der ersten Ablesung bei einer Temperatur von 19—20°C. von 7 Uhr Abends bis 7 Uhr Früh im Gaszimmer und wurden dann unter Wasser, dessen Temperatur bis 30°C. stieg, bis 4 Uhr insolirt.

Volumvergrösserung in C.-C.		Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Gefundener Sauerstoff in C.-C.	Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
Im Dunkeln	An der Sonne				
1,104	0,169	0,402	1,201	0,310	1,53
1,869	0,143	0,521	1,869	0,378	1,37
2,341	0,307	0,652	2,646	0,650	1,22
2,253	1,186	2,661	1,368	0,590	1,37
1,806	2,733	4,833	—	0,294	1,46
2,452	1,930	5,088	—	0,706	1,56
2,640	3,091	6,139	—	0,428	1,25
2,806	2,183	5,362	—	0,373	1,19
2,935	3,921	7,553	—	0,697	1,37
3,022	2,275	5,862	—	0,565	1,33

Tabelle VIII.

Versuche in Wasserstoff, am 16.—17. August 1872. Die Absorptionsröhren blieben nach der ersten Ablesung bei einer Temperatur von 18—20° C. von 6 Uhr Abends bis 9 Uhr Früh im Gaszimmer und wurden dann bei ziemlich ungetrübtem Himmel bis $4^3/_4$ Abends direct insolirt. Die Temperatur in der Röhre mit dem Thermometer stieg bis 31,7° C.

Volumvergrösserung in C.-C.		Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Gefundener Sauerstoff in C.-C.	Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
Im Dunkeln	An der Sonne				
1,753	1.252	2,591	0,885	0,471	1,53
1,391	1,593	3,355	—	0,371	1,35
1,639	1,442	3,734	—	0,673	1,38
1,743	1,054	3,192	—	0,395	1,52
1,825	2,086	4,534	—	0,628	1,29
2,086	1,252	4,143	—	0,805	1,73
2,158	1,423	4,083	—	0,502	1,26
2,351	1,146	4,055	—	0,558	1,42
2,417	1,064	4,103	—	0,622	1,37
2,449	1,652	4,577	—	0,476	1,53

Tabelle IX.

Versuche in Wasserstoff im Dunkeln, am 10. und 11. August 1872 bei einer Temperatur von 19—21° C. Die Volumzunahme betrug:

Von $8^1/_2$ Früh bis $6^1/_2$ Abnds. in C.-C.	Bis $8^1/_2$ Früh in C.-C.	Bis $6^1/_2$ Abends in C.-C.	Bis $8^1/_2$ Früh in C.-C.	Summe in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvol.
0,964	1,147	0,624	0,155	2,890	3,236	1,46
1,083	0,836	0,563	0,172	2,754	2,946	1,27
1,244	1,042	0,641	0,120	2,807	3,161	1,60
1,431	0,739	0,422	0,086	2,678	3,027	1,38
1,752	0,966	0,557	0,143	3,418	4,002	1,52

Tabelle X.

Versuche in Wasserstoff im Dunkeln, ebenfalls am 10. und 11. August 1872. Die Apparate wurden an beiden Tagen nach der jeweiligen Ablesung von einer schwarzen Tuchhülle bekleidet dem Sonnenlichte ausgesetzt. Das Temperaturmaximum betrug hier am 10. August 31,4° C., am 11. August 29,7° C. Während der Nacht standen die Röhren in den Quecksilberwannen im Gaszimmer bei einer Temperatur zwischen 19 und 20° C. Die Volumvermehrung betrug:

Von 8½ Früh bis 6½ Abnds. in C.-C.	Bis 8½ Früh in C.-C.	Bis 6½ Abends in C.-C.	Bis 8½ Früh in C.-C.	Summe in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvol. in C.-C.
2,550	0,986	1,404	0,119	5,059	5,386	1,42
2,841	0,792	1,273	0,152	4,654	4,938	1,27
2,866	1,033	1,641	0,284	5,292	5,687	1,43
3,359	0,670	0,972	0,107	5,108	5,580	1,59
3,527	0,862	1,856	0,473	6,718	7,064	1,64

Tabelle XI.

Versuche in atmosphärischer Luft im Sonnenlichte, am 13. August 1872. Die Temperatur stieg in der Röhre mit dem Thermometer während der 7 stündigen Insolation auf 39,8°C.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
25,43	4,24	16,68	20,92	1,08	1,65
26,04	3,81	17,96	21,77	0,99	1,83
26,72	2,65	17,85	20,50	0,71	1,43
27,29	3,75	18,64	22,39	1,00	1,58*
28,42	3,17	18,25	21,42	0,90	1,76

Tabelle XII.

Versuche in atmosphärischer Luft im Sonnenlichte unter Wasser, am 16. Aug. 1872. Das Temperaturmaximum des Kühlwassers betrug während der 7 stündigen Insolation 33,4°C.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
27,26	0,90	19,65	20,55	0,25	1,44
29,43	0,00	29,81	20,81	0,00	1,68
33,28	0,69	20,20	20,89	0,23	1,53
35,72	0,65	20,05	20,70	0,23	1,57
40,74	0,52	19,95	20,36	0.21	1,32

*Das Blatt dieses Versuches zeigte nach der Exposition mehrere braune Flecken.

Tabelle XIII.

Versuche in atmosphärischer Luft im Sonnenlichte unter Wasser, am 6. Sept. 1872. Die Temperatur des Kühlwassers stieg während der $6^1/_2$ stündigen Insolation auf 30,2° C.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
19,16	0,19	20,01	20,20	0,04	1,40
23,22	0,00	21,00	21,00	0,00	1,35
24,38	0,58	20,72	21,30	0,14	1,54
26,25	0,00	21,23	21,23	0,00	1,62
28,41	0,16	20,68	20,78	0,05	1,25

Tabelle XIV.

Versuche in atmosphärischer Luft im zerstreuten Lichte am 19. August 1872. Die Apparate wurden in der Mitte eines hellen Zimmers mit südlich gelegenen Fenstern aufgestellt. Die Temperatur betrug während der $6^1/_2$ stündigen Exposition 22—23° C.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
24,83	1,20	20,86	22,06	0,30	1,37
25,76	0,94	20,98	21,92	0,49	1,26
28,04	0,62	21,27	21,89	0,17	1,73
26,59	0,86	20,05	20,91	0,23	1,43
30,70	0,51	20,86	21,37	0,16	1,42

Tabelle XV.

Versuche in atmosphärischer Luft am Sonnenlichte unter Eiswasser, am 1. Sept. 1872. Die Temperatur des Kühlwassers variirte während der 6 stündigen Insolation von 6—10° C.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
25,38	1,13	19,54	20,67	0,29	1,43
27,05	1,96	20,05	21,01	0,26	1,61
27,94	1,94	19,63	21,57	0,54	1,68
28,47	1,63	19,27	20,90	0,46	1,52
29,74	1,24	19,75	20,99	0,37	1,57

Tabelle XVI.

Versuche in atmosphärischer Luft im Dunkeln, am 26. Sept. 1871. Die Temperatur stieg in den unter einer schwarzen Tuchhülle insolirten Apparaten bis auf 32,5° C. Bei zwei Apparaten (A) war nach 7 stündiger Exposition noch etwas Sauerstoff vorhanden, bei den drei übrigen (B) war am Schlusse des Versuches bereits aller Sauerstoff verschwunden und dem entsprechend auch eine Vergrösserung des Gasvolumens erfolgt.

A.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
29,58	16,82	3,19	20,01	4,96	1,28
31,26	17,92	1,60	19,52	5,60	1,46

B.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Darin enthaltener Sauerst. in C.-C.	Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Fehlende Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C. (je 2 Blätter).
23,68	4,964	1,860	5,472	1,352	2,74
24,53	5,039	0,803	4,864	0,978	2,25
24,88	5,206	1,116	5,189	1,133	2,91

Tabelle XVII.

Versuche in atmosphärischer Luft im Dunkeln, am 18. Sept. 1871, bei einer Temperatur von 19—20° C. Versuchsdauer 7 Stunden.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
24,72	11,39	8,20	19,59	2,82	1,73
26,20	5,45	14,42	19,87	1,43	1,46
27,81	7,40	12,24	19,64	2,06	1,52
29,53	6,75	13,07	19,82	1,99	1,55
31,42	5,66	15,05	20,71	1,78	1,40

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Einfluss des Luftdruckes auf den Keimungsprocess, von P. Bert. Vf. hat seine Versuche über den Einfluss des barometrischen Druckes auf die Lebenserscheinungen auch auf die Keimung von Gerste, Weizen, Kresse und Radies ausgedehnt. Eine Verminderung des Luftdruckes bewirkte eine Verlangsamung der Keimung und zwar um so mehr, je geringer der Druck war. Die untere Druckgrenze, bei welcher sich die Keimung noch vollziehen kann, ist für die Kresse etwa 120 Mm., für die Gerste 60 Mm., bei 40 Mm. keimte Nichts mehr. Nach Herstellung des normalen Druckes ging die Keimung alsbald von Statten. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der verminderten Dichte des Sauerstoffes; denn auch bei niederem Drucke ging die Keimung von Statten, wenn die Luft mit Sauerstoff übersättigt war, während man andererseits schon aus den Versuchen von Huber u. Senebier weiss, dass auch bei gewöhnlichem Drucke in einer sauerstoffarmen Luft die Keimung langsamer erfolgt. — Bei den Versuchen mit comprimirter Luft ist zu unterscheiden, ob die Keimung in völlig geschlossenen Gefässen oder unter periodischer Erneuerung der Luft vorgenommen wurde. Im ersteren Falle zeigte sich bald der giftige Einfluss der Kohlensäure, welche bei einem gewissen Procentsatze, resp. bei einem gewissen Drucke, die Keimung verhindert trotz vollkommen ausreichender Dichte des Sauerstoffes. Bei 2 Atmosphären Druck heben 10 p. c. und bei 10 Atmosph. schon 2 p. c. Kohlens. die Keimung auf. Wenn dagegen die Luft Morgens u. Abends erneuert wird, so wird bis zu 4 od. 5 Atmosphären nichts besonderes bemerkt. Von 5 Atmosphären an aber wird es sehr deutlich, dass die verdichtete Luft der Keimung ungünstig ist, besonders bei Gerstenkörnern; diese beginnt langsamer, die Triebe werden blass und schmächtig; gegen 8 Atmosphären entwickelt sich das Hälmchen nicht, nur das Würzelchen kommt hervor und entwickelt bei der Gerste seine fiedrigen Anhänge. Endlich bei 10 Atmosphären brechen die Kressesamen nicht auf, und kaum sieht man aus den Gerstenkörnern einen Anfang des Würzelchens hervortreten. Als man nach einigen Tagen die in verdichteter Luft eingeschlossenen Gerstenkörner in gewöhnlichen Luftdruck zurückversetzte, erwiesen sich dieselben als todt; Kressesamen dagegen keimten auch noch nach längerem Verweilen in verdichteter Luft. Wenn man endlich Gersten- oder Kresse-Pflänzchen in voller Entwickelung höherem Drucke aussetzt, so stirbt die Gerste sofort ab, die Kresse dagegen widersteht längere Zeit. Weitere Versuche haben auch hier ergeben, dass die Wirkung einer zu grossen Dichte des Sauerstoffes zuzuschreiben ist. Denn auch bei gewöhnlichem Drucke verhalten sich Gersten- und Kressesamen ganz so, wie angegeben, wenn die Luft überreich an Sauerstoff ist, und zwar zeigen sich von 80—90 p. c. an (entsprechend 4 oder 4,5 Atmosphären) die Wirkungen ganz bestimmt. Wird eine solche übersauerstoffreiche Luft noch unter Druck angewendet, so werden die Wirkungen noch auffallender. Dagegen geht die Keimung unter stärkerem Drucke regelmässig von Statten, wenn die Luft sauerstoffarm ist. Ueberdies zeigte sich, dass in einer verdichteten Luft die Consumtion des Sauerstoffes weit geringer war als bei normalem Drucke, und somit bestätigen diese Versuche das von dem Vf. auch bei den Thieren beobachtete Resultat, dass eine zu grosse Dichte des Sauerstoffes die Oxydation verlangsamt. (C. r. **76**. 1493.)

Technische Notizen.

Ueber Kumysextract, von Nessler. In Berlin verkauft man Kumysextract zur Darstellung von Kumys, welcher unter dem Namen *Liebig's Steppenmilch*, aber hier aus Kuhmilch bereitet wird, und dessen vortreffliche Wirkungen in vielen Zeitschriften gerühmt werden. Ein solches Fläschchen Kumys-Extract, aus der Berliner Fabrik bezogen, wurde vorgezeigt und zur näheren Untersuchung zur Verfügung gestellt. Nessler übernahm diese Untersuchung u. berichtet darüber Folgendes: Die Substanz des Fläschcheninhaltes besteht aus einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron mit sehr viel ungelöstem Milchzucker. Ersteres soll wohl blos zur Neutralisation der Säure der Milch dienen, da der Milchzucker bei Gegenwart von Säure schwer gährt. Das Extract wird mit Milch gemengt und soll nach einer Stunde die Mischung schon genossen werden; in dieser Zeit ist aber noch keine Gährung erfolgt. (Verhandl. des naturw. Ver. in Carlsruhe; Pharm. Centralh. **15**. 165.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

No. 34. Chemisches 26. August 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die Respiration von Landpflanzen, von Jos. Boehm. (Schluss.) — Studien über die Bildung von Steinsalz, von R. Helmhacker. (Fortsetzung folgt.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Heintz, *Vorlesungsversuch zur Osmose.* Eine osmotische Scheidewand sei einerseits von reinem Wasser, andererseits von einer Solution (Salz, Zucker, Gummi oder dergl.) benetzt, welche die Molecularporen der Scheidewand langsamer durchwandert als das reine Wasser. Nach den hierauf bezüglichen Versuchen von Liebig, Ludwig, Vierordt und Baranetzky darf als bekannt vorausgesetzt werden, dass eine specifisch schwerere Salzlösung, durch eine senkrechte Membran mit dem specifisch leichteren reinen Wasser in dialytische Berührung gebracht, bei beiderseitig gleichem Niveau dennoch steigen kann. Diese Erscheinung lässt sich mit einem einfachen Instrumente in kurzer Zeit veranschaulichen. Ueber die nach aussen verdickten Ränder einer aus Blech oder Glas gefertigten kleinen Trommel spannt man feuchte Schweinsblase, die nach einander in Wasser, Alkohol, Aether, Alkohol, Wasser gewaschen ist, und bindet sie dicht und fest. Am Cylindermantel befindet sich seitlich ein kurzer Rohrstutzen. Durch denselben fülle man, nachdem die Membran vollkommen mit Wasser getränkt ist, Zuckerlösung von 10—30 p. c. Zucker, setze ein kurzes offenes Manometer von 2—4 Mmtr. lichter Weite mittels eines kurzen Kautschukschlauches absolut dicht in den Rohrstutzen ein und stelle die kleine Trommel so in Wasser, dass aussen und im Manometer gleiches Niveau, die Membranen und das Steigrohr senkrecht stehen. In wenigen Stunden ist die Flüssigkeit im Manometer um 8—13 Cmtr. gestiegen; da sich mittlerweile der Zucker dem äusseren Wasser mittheilt, so hört das Steigen mit der Zeit auf und die Flüssigkeit sinkt wieder; zu Anfang steigt die Zuckerlösung besonders schnell, doch darf man hierbei nicht übersehen, dass das Manometer selbst als Capillarrohr wirkt. (Ber. Chem. Ges. **7.** 897.)

Prazmowski, Ueber *chemischen Magnetismus.* (C. r. **79.** 107.)

A. W. Wright, Ueber die *Polarisation des Zodiakallichtes.* (Pogg. Ann. **152.** 353.)

E. Reusch, Ueber die *Diffusion zwischen trockner und feuchter Luft.* (Pogg. Ann. **152.** 365.)

Burgue, Messung der *Lichtgeschwindigkeit.* (Pogg. Ann. **152.** 367.)

F. Zöllner, Ueber den *Aggregatzustand der Sonnenflecke.* (Pogg. Ann. **152.** 291.)

W. C. Röntgen, Berichtigung betreffs einer Notiz über *Isothermen in Krystallen.* (Pogg. Ann. **152.** 367.)

H. Brongersma, Ueber das *Medium bei der elektrischen Influenz.* (Poggend. Ann. **152.** 200.)

2. Allgemeine Chemie.

Becquerel, Ueber *chemische Reactionen innerhalb capillarer Räume.* (C. r. **79.** 82.)

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper.* Isosterismus von NH_3 u. NH_4, von CrO_3 u. CrO_4, und von WO_3 und WO_4. (Ann. Chem. Pharm. **173.** 71.)

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper.* (Forts.) *Antimonsilberblende* und *Kalkspath; Bournonit* und *Arragonit; Stephanit* und *Polybasit;* regulärer *Silberglanz* und *Polyargyrit;* Volumconstitution der Schwefelblei-Schwefelantimon-Verbindungen mit drei und weniger Atomen, PbS auf Sb_2S_3. (Ber. Chem. Ges. **7**. 898.)

de Coppet, Ueber *Entwickelung von Wärme durch Berührung von schwefelsaurem Natron mit Wasser* bei Temperaturen, bei denen die bekannten Hydrate des Sulphates nicht existiren können und wo die gesättigte Lösung dieses Salzes dasselbe nur im wasserfreien Zustande abscheidet. Bekanntlich erhitzt sich das wasserfreie schwefels. Natron in Berührung mit Wasser. Man schreibt diese Wärmeentwickelung gewöhnlich der Bildung eines Hydrates zu. Vf. hat dieselbe Erscheinung aber bei weit höheren Temperaturen beobachtet, und zwar bei solchen, welche hinreichen, um die bekannten Hydrate des Salzes zu zerstören. Bei 50° z. B. und darüber, bei Temperaturen, wo die gesättigte Lösung des Salzes durch Eindampfen nur wasserfreies Salz abscheidet, hat er eine Wärmeentwickelung wahrgenommen, welche um so beträchtlicher zu werden schien, je höher die Versuchstemperaturen genommen wurden. Ein kleines Kölbchen, welches wasserfreies schwefelsaures Natron enthielt, wurde in ein Luftbad gebracht, dessen Temperatur mittels eines Thermoregulators constant erhalten wurde. Durch die obere Wand des Luftbades ragten 2 Thermometer, von denen das eine die Temperatur der Luft, das andere die des Salzes angab. In einer Glasröhre, deren unteres Ende zu einer leicht abbrechbaren Spitze ausgezogen war, waren einige Gramm Wasser enthalten. Sie war dicht neben dem Thermometer aufgestellt, welches die Temperatur des Salzes angab. Sobald beide Thermometer die gleiche Temperatur anzeigten, wurde die Spitze der Glasröhre abgebrochen, so dass das Wasser mit dem Salze in Berührung kam, worauf man die Temperatur ablas. Bei allen Versuchen wurde ein mehrere Minuten andauerndes Steigen des letztgenannten Thermometers beobachtet; durch Strahlung stieg auch das andere Thermometer um $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Grad. Unter Anwendung von 20 Grm. wasserfreien Salzes und 4 Grm. Wasser wurden folgende Resultate gewonnen:

	Thermometer im Luftbade		Thermometer im Kölbchen		Differenz
	vor der Berührung	nach von Salz u. Wasser	vor der Berührung	nach von Salz u. Wasser	
1. Versuch	39,75°	39,8°	39,75°	41,85°	2,1°
2. „	51, 2°	51,3°	51, 2°	57, 1°	5,9°
3. „	71, 6°	71,7°	71, 6°	78, 0°	6,4°
4. „	90,15°	90,3°	90, 1°	100, 5°	10,4°

Also noch bei 90° findet Temperaturerhöhung Statt, d. i. bei einer Temperatur, bei welcher allen bisherigen Beobachtungen zufolge aus der Lösung sich nur wasserfreies Salz abscheidet. Diese Resultate scheinen dem Vf. eine Schlussfolgerung zu bestätigen, welche er schon früher bei Beobachtungen über die Erstarrung der Glaubersalzlösung gemacht hat, nämlich, dass diese Lösung nicht blos eine einzige Modification des neutralen Sulphates oder ein Gemenge von Hydraten dieses Salzes enthält, wie man gewöhnlich annimmt. Er glaubt vielmehr, dass in einer solchen Lösung ein Gemenge verschiedenartiger Verbindungen enthalten ist, welches durch partielle Zersetzung des Salzes durch das Wasser oder durch irgend eine partielle Modification in der Zusammensetzung des ersteren entsteht. (C. r. **79**. 167.)

3. Anorganische Chemie.

K. Heumann, *Bildung und Zerlegung von Schwefelmetallen.* Vf. giebt ausführlichere Mittheilung über seine zum Theil schon in den Berl. Ber. veröffentlichten Untersuchungen. Bei der Ausführung des von Priwoznik angegebenen Verfahrens, gelbes Schwefelammonium durch Kupfer zu entschwefeln, erhielt er, wie schon Merz u. Weith, unter lebhafter Wasserstoffentwickelung rhombisch krystallisirtes Kupfersulphür, welches identisch ist mit dem natürlich vorkommenden Kupferglanz. Während Priwoznik angegeben hatte, dass das Kupfersulphür durch Addition von Kupfer zu Kupfersulphid entstehe, welches zunächst bei der erwähnten Reaction auftrete, weist Vf. nach, dass die Bildung des krystallisirten Cu_2S auf der Zersetzung des Ammoniummonosulphurets durch Cu beruht, und widerlegt durch Versuche die ursprüngliche Behauptung Priwoznik's, dass dieser Körper durch Cu gar nicht zersetzt werde. Priwoznik, der die Richtigkeit jener Versuche anerkannt hat (Ann. **171**. 110), erklärt sein negatives Resultat durch Anwendung von zu verdünnter Flüssigkeit,

stellt aber alsdann in einer Gleichung die Annahme auf, dass Ammoniumhydrosulphuret bei der Zersetzung durch Cu zunächst in Monosulphuret übergehe, welches dann weiter zersetzt werde. Vf. weist dies als unbewiesene Weitläufigkeit zurück und stellt als Ergebniss des Versuches nur die directe Zersetzung beider Verbindungen in NH_3 und H unter Bildung von Schwefelkupfer auf. Bei der Einwirkung des Cu oder Schwefelkupfers auf conc. gelbes Schwefelammonium erhielt Vf. rothe Krystalle des schon bekannten und auf anderem Wege dargestellten Kupferhypersulphidammoniums, $Cu_2(NH_4)_2S_7$, bei Verwendung von K_2S_5 gleichzeitig mit Priwoznik Krystalle eines rothen Körpers, der wahrscheinlich die analoge Kaliumverbindung ist. CuO zersetzt sich mit conc. Schwefelammonium mit explosionsartiger Heftigkeit, und es entsteht, wenn $(NH_4)_2S_2$ angewandt wurde, ein Gemenge von Cu_2S mit CuS, denn die über dem Schwefelkupfer stehende Flüssigkeit enthält Schwefel gelöst, was nicht der Fall sein könnte, wenn nur CuS gebildet würde. Metallisches Silber zersetzt das $(NH_4)_2S$ nicht und es gelingt auch somit nicht, einen krystallisirten Silberglanz auf diesem Wege zu erhalten. Kupferspäne bewirken in ammoniakalischen Lösungen von Schwefelarsen und Schwefelantimon gelbe und dunkelbraune Niederschläge, welche Cu, S und As resp. Sb enthalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auf diese Weise krystallisirte Verbindungen erhalten werden können, welche mit natürlich vorkommenden Mineralien, wie Antimonkupferglanz etc., identisch sind. Ueber des Vfs. Beobachtung, dass auf nassem Wege bereiteter Zinnober, wenn er mit NH_3, Natronlauge oder anderen alkalischen Flüssigkeiten übergossen wird, sich sehr rasch im Sonnenlichte schwärzt, siehe C.-Bl. 1874. 418; ibid. über die Entschweflung des Zinnobers auf nassem Wege bei Anwendung von Kupferpulver und Zinkstaub. (Ann. Chem, Pharm. 173. 21.)

Jul. Thomsen, Die Darstellung *krystallisirter unterphosphoriger Säure*. Diese gelingt nach dem Vf. in folgender Weise. 285 Grm. oder 1 Mol. reines unterphosphorigs. Barytsalz, $Ba(PO_2H_2)_2 + H_2O$, werden in etwa 5 Lit. Wasser gelöst und mit 1 Mol. oder 98 Grm. Schwefelsäure, SO_4H_2, welche vorher mit ihrem 3—4fachen Gewichte Wasser verdünnt wird, zersetzt. Von gewöhnlicher concentrirter Säure wird man ungefähr 101,5 Grm. gebrauchen. Man schüttelt die Flüssigkeit gut und lässt sie alsdann bis zum nächsten Tage stehen, damit das Bariumsalz sich absetzen kann, denn eine Filtrirung ist äusserst mühsam. Man zieht alsdann mittels eines Hebers die völlig klare Flüssigkeit ab und decantirt den Niederschlag. Die erhaltene Lösung der unterphosphorigen Säure, die kaum eine Spur von Baryt mehr enthält, wenn man die richtigen Quantitäten abgewogen hat, wird nun rasch Anfangs in Porcellanschalen kochend eingedampft. Wenn die Flüssigkeit bis auf etwa $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft ist, wird die fernere Concentration in einer Platinschale ausgeführt, indem man ein Thermometer in die Flüssigkeit taucht, um die Temperatur controliren zu können. Da der Quecksilberbehälter des Thermometers ganz von der Flüssigkeit bedeckt sein muss, ohne den Boden des Gefässes zu berühren, ist es nicht zweckmässig, mit geringeren Quantitäten als etwa 200 Grm. unterphosphorigs. Barytsalz zu arbeiten, weil im entgegengesetzten Falle die resultirende conc. Säure ein zu geringes Volumen giebt. Die Erwärmung der Platinschale geschieht durch eine mit Drahtnetz gedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefässes gleichmässig vertheile. Die Concentration wird nun fortgesetzt, indem man die Temperatur allmälig bis 105° steigen lässt, bei welcher Temperatur der grösste Theil des Wassers verflüchtigt wird. Bei dieser Temperatur färbt sich die Flüssigkeit gewöhnlich etwas, indem sich eine ganz geringe Quantität eines fremden Körpers ausscheidet und auch eine ganz geringe Menge Barytsalz sich niederschlagen kann. Die Flüssigkeit, welche fast das reine Hydrat ist, wird alsdann heiss durch ein gewaschenes Filter filtrirt, wodurch eine völlig farblose Flüssigkeit resultirt; die Filtrirung verläuft schnell. Die Flüssigkeit wird in der gereinigten Platinschale weiter concentrirt, ohne zu sieden; indem man die Temperatur allmälig auf 110° bringt, und nachdem man eine Viertelstunde lang diese Temperatur erhalten hat, lässt man sie allmälig bis 130° steigen, indem man das Sieden vermeidet. Die Säure fliesst nun ganz ruhig, zeigt keine Luftblasen und auch keinen Geruch von Phosphorwasserstoff, dampft aber etwas, indem sich etwas Säure verflüchtigt. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temperatur gar bis auf 138° bringen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Wenn die Säure etwa 10 Min. auf 130° erwärmt gewesen ist, wird die Flamme entfernt, die Säure abgekühlt, in ein mit Stöpsel versehenes Glasgefäss gegossen. Wenn richtig gearbeitet worden, ist die Säure nun genau das Hydrat PO_2H_3; die Analyse giebt über 98 p. c. unterphosphoriger Säure; der Rest ist phosphorige Säure oder Phosphorsäure. Man kühlt nun das Glasgefäss bis einige Grad unter 0° ab, berührt den Boden mit einer Glasstange, wenn die Krystallisation nicht schon eingetreten ist, und lässt alsdann stehen. Die Säure erstarrt dann zu einer weissen, in grossen Blättern krystallisirten Masse. Wenn die krystallisirte Säure der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt wird, schmilzt sie allmälig, erstarrt aber wieder, wenn man das Gefäss in kaltes Wasser setzt. Die unterphosphorige Säure zeigt ebenso wie die anderen Säuren des Phosphors in schöner Art die Phänomene der Ueberschmelzung. Selbst nicht völlig concentrirte unterphosphorige Säure scheidet zahlreiche Krystalle ab,

wenn man einige schon fertig gebildete Krystalle der Säure in die abgekühlte Flüssigkeit hineinwirft. (Ber. Chem. Ges. 7. 994.)

A. Renard, Ueber die *Passivität des Eisens.* (C. r. **79.** 159.)

Th. Knösel, Weitere Mittheilung über *Jodthalliumverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. 7. 893.)

4. Organische Chemie.

Ed. Linnemann, Beiträge zur Feststellung der *Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Akrylsäure.* 2. Abtheilung: Ueber die bei mittlerer Temperatur in saurer Lösung stattfindende vollständige *Hydrogenisation der Akrylsäure zu Propionsäure.* 3. Abtheilung: *Verhalten des Allylalkoholes gegen den aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff. Reinigung des Allylalkoholes* mittels des Allylalkoholbromids. *Verhalten des gereinigten Allylalkohols gegen Schwefelsäure und Zink* bei der Temperatur des kochenden Wassers. *Umwandlung des Allylalkohols in normalen Propylalkohol* durch Schwefelsäure und Zink, bei mittlerer Lufttemperatur. 4. Abtheilung: *Verhalten des Allylalkohols gegen Natriumamalgam.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 854; C.-Bl. 1874. 180.)

B. Peitzsch, Ueber die *Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf Schwefelharnstoff.* Behandelt man Schwefelharnstoff mit der äquivalenten Menge Aethyloxalsäurechlorid, so findet sofort eine äusserst lebhafte Reaction statt unter Entwickelung grosser Mengen Salzsäure und eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das wahrscheinlich Kohlenoxyd ist. Das Reactionsproduct ist eine röthlich gelb gefärbte, zähe Masse, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohl und öftere Behandlung mit Thierkohle gereinigt, schliesslich vollkommen farblose, rhombische Prismen liefert, deren Analyse Zahlen ergeben hat, aus welchen die Formel $C_4O_3SN_2H_8$ folgt. (Ber. Chem. Ges. **7.** 896.)

Th. Morawski, Ueber *chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure:* Citraweinsäure, Oxycitraconsäure und deren Salze. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10.** 68.)

Ap. Kurbatow, Ueber *Propionsulphosäure.* (Ann. Chem. Pharm. **173.** 5; C.-Bl. 1873. 531.)

J. Wislicenus theilt Näheres über einige früher (C.-Bl. 1874. 392) gemachte Angaben mit. Der von **Ruegheimer** durch genaue Zersetzung von Natriumacetessigsäure mit Jod dargestellte *Diacetbernsteinsäureester* bildet in reinem Zustande vollkommen farblose und durchsichtige, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche, rhombische Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 77° liegt. Die Verbindung ist bei höherer Temperatur ausserordentlich unbeständig und fängt schon beim Schmelzen an, sich zu zersetzen. Der von **Conrad** aus reinem Natriumacetessigester und Monochloressigester dargestellte *Acetbernsteinsäureester* kann, allerdings unter jedesmaliger partieller Zersetzung, destillirt werden. Der Siedepunkt wurde bei dreimal wiederholter Fractionirung bei 260 bis 263° gefunden. Die Verbindung ist ein farbloses Oel von 1,079 spec. Gew. bei 21° gegen Wasser von 17,5°. Bei der Destillation hinterbleibt stets ein dunkler, an Dehydracetsäure reicher Rückstand. Ganz ähnliche Eigenschaften hat der von **L. Ehrlich** aus Natriumacetessigester und Chlorkohlensäureester gewonnene *Acetmalonsäureester*, dessen Hauptmenge nach mehrmaliger, ebenfalls von theilweiser Zersetzung begleiteter Fractionirung zwischen 238° und 240° als farbloses Oel von 1,080 spec. Gewicht bei 23° übergeht. — **F. Zeidler** stellte durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumacetessigester und Jodallyl den Allylacetessigester dar. Derselbe ist ein wasserhelles Oel von 0,982 spec. Gew. bei 20°.

Neu begonnen sind die *Reactionen zwischen Natriumacetessigester einerseits und Aethylenchlorürhydrat und Epichlorhydrin* andrerseits, welche ebenfalls den früher geschilderten normalen Verlauf zeigen. Ueber die zweckmässigste Methode zur *Darstellung des Acetessigesters* sowie über die bei derselben stattfindenden Vorgänge führt **Wislicenus** gemeinschaftlich mit **Conrad** systematische Versuche aus und wird demnächst, beim nahen Abschlusse derselben, Bericht erstatten. (Ber. Chem. **7.** 892.)

Ap. Kurbatow, Ueber *Aethylsulphonsäureäther.* (Ann. Chem. Pharm. **173.** 7; C.-Bl. 1873. 419.)

R. Conrad und **F. Salomon**, Zur Kenntniss der *geschwefelten Urethane.* Vor einiger Zeit hat Salomon die Darstellung des Carbonylsulphäthylamins $CO\begin{matrix}SC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$, d. h. eines Urethans beschrieben, in welchem das O des Oxäthyls durch S vertreten ist (C.-Bl. 1873. 595). Um nun auch ein völlig geschwefeltes Urethan (*Sulphocarbonylsulphäthylamin*, $CS\begin{matrix}SC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$), zu erhalten, wiederholten die Vff. einen Versuch von Jeanjean (Jahresber. 1866. 501) und erhielten in der That die gesuchte Verbindung, indem sie Schwefelwasserstoff auf Schwefelcyanäthyl bei 100° und unter dem Drucke einer Wassersäule von 6 Fuss Höhe einwirken liessen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren erhielt man den Körper in schönen farblosen würfelähnlichen oder blättrigen rhombischen Krystallen, welche einen unangenehmen Geruch besitzen. Die Analyse stimmt genau mit der Formel des völlig geschwefelten Ure-

thans, und die Entstehung ist eine einfache Addition nach der Formel $\Theta NS\Theta_2H_5 + H_2S = \Theta S \begin{matrix} S\Theta_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$. Mit Ammoniak erhitzt giebt das Schwefelurethan: Merkaptan und Rhodanammonium (nicht wie Jeanjean angiebt, Sulphocarbamid); mit Kaliumalkoholat entsteht Merkaptan, Rhodanammonium und Alkohol.

Hiernach sind folgende 4 Verbindungen bekannt:

$\Theta\Theta \begin{matrix} O\Theta_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$	$\Theta\Theta \begin{matrix} S\Theta_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$	$\Theta S \begin{matrix} O\Theta_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$	$\Theta S \begin{matrix} S\Theta_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$
Carbonyloxyäthylamin (Urethan).	Carbonylsulphäthylamin (Monosulphurethan).	Sulphocarbonyläthylamin (Xanthogenamid).	Sulphocarbonylsulphäthylamin.

Hierauf besprechen die Vff. noch: die Darstellung der Urethane, das Verhalten derselben gegen Kaliumalkoholat und gegen weingeistiges Ammoniak; ferner die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Urethan, auf Carboxylsulphäthylamin und auf Xanthogenamid, das Verhalten der Urethane gegen Bleioxyd und gegen einige Reagentien. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 28.)

Ap. Kurbatow, Ueber einige *ätherische Oele*. 1. *Weihrauch* (Ann. Chem. Pharm. **173**. 1; C.-Bl. 1871. 423); 2. *Calmusöl* (Ann. Chem. Pharm. **173**. 4; C.-Bl. 1874. 167).

C. Hintze, Krystallographische Untersuchungen über Verbindungen von *Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen*. (Pogg. Ann. **152**. 265.)

A. Arzruni, Ueber 2 *isomorphe Benzolderivate*: Dibromorthonitrophenol, $CH_2(NO_2)(H\Theta)Br_2$, und Dijodorthonitrophenol, $CH_2(NO_2)(HO)J_2$. (Pogg. Ann. **152**. 286.)

H. Salkowski, Beiträge zur Kenntniss der *Ammoniakderivate des Benzols*. 1. Dinitroverbindungen: *Dinitrosalicylsäure; Dinitroanthranilsäure*. 2. Mononitroverbindungen: *Nitroanissäure*, *Nitroparamidobenzoësäure*. 3. Nitrofreie Verbindungen. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 39; C.-Bl. 1871. 786. 787; 1872. 677. 788; 1873. 293; 1874. 311.)

A. Rinne und **Th. Zincke**, Ueber ein neues *Dinitrobenzol*. Bei der Ueberführung des Benzols in die Dinitroverbindung entstehen zwei Modificationen, deren Trennung ohne Schwierigkeiten gelingt. Zur Darstellung des rohen Dinitrobenzols wurde Benzol in eine Mischung von gleichem Volumen engl. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, einfliessen gelassen und die ganze Mischung hernach noch kurze Zeit gekocht. Nach dem Abwaschen und Auspressen wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Hauptmenge des gewöhnlichen Dinitrobenzols zuerst auskrystallisirt und das neue trotz seiner Schwerlöslichkeit gelöst bleibt. Bleiben die Mutterlaugen einige Zeit stehen, so setzen sich bald krystallinische Krusten ab, die das zweite Dinitrobenzol enthalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol, worin das alte Dinitrobenzol leicht löslich ist, lässt sich dann das erstere in völlig reinem Zustande gewinnen. Das auf diese Weise dargestellte Dinitrobenzol krystallisirt aus heissem Alkohol bei langsamem Erkalten in fast farblosen fächerförmig aneinander gereihten grossen Nadeln; bei raschem Erkalten werden kleinere glänzende Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 171—172 und lässt sich mit grosser Leichtigkeit sublimiren; das Sublimat besteht aus farblosen glänzenden Nadeln, welche ebenfalls bei 171—172° schmelzen. In kaltem Alkohol ist das Dinitrobenzol ziemlich schwer löslich, in heissem bedeutend leichter; auch in Aether, Benzol und Chloroform löst sich mit einiger Leichtigkeit; von Wasser wird es fast gar nicht gelöst. Die interessanteste Seite dieses Dinitrobenzols sind natürlich seine Beziehungen zu den anderen Diderivaten; da sämmtliche den drei möglichen Dinitrobenzolen nahe stehende Verbindungen sind, so war eine Feststellung derselben leicht. Ein einfacher Reductionsversuch mit alkoholischem Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure musste genügen. Die Vff. haben beide Versuche ausgeführt und sind zu ganz übereinstimmenden Resultaten gelangt. Beim Behandeln mit Schwefelammonium liefert das Dinitrobenzol ohne Nebenproducte das bei 146° schmelzende Nitranilin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften; beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure entsteht ein Phenylendiamin, welches in weissen silberglänzenden Blättchen sublimirt und bei 140° schmilzt. Das Zinndoppelsalz dieses Phenyldiamins scheidet sich aus der heissen Lösung in voluminösen, weissen Nadeln aus, welche sich beim Stehen der Flüssigkeit in dicke compacte Krystalle verwandeln. Nach obigen Ueberführungen gehört das beschriebene Dinitrobenzol der Reihe des festen Dibrombenzols an; es ist ein Paraderivat und die bei diesen Derivaten so häufig beobachtete Regel, dass die Schmelzpunkte höher liegen wie bei den Isomeren, findet sich auch hier bestätigt. Das schon länger bekannte, früher als Paraverbindung angesehene Dinitrobenzol gehört dagegen allen neueren Untersuchungen zufolge der Metareihe an. Ausser den beiden Dinitrobenzolen entstehen beim Nitriren des Benzols noch andere Körper; zunächst scheidet sich, wenn die Hauptmenge der festen Producte entfernt ist, ein braunes, mit Wasserdämpfen nur schwierig überdestillirendes Oel ab, die Vff. vermutheten in demselben die Orthoverbindungen, haben aber kein für diese Annahme sprechendes Reductionsproduct erhalten können. In den letzten, schon ganz wässrigen Mutterlangen findet sich dann noch ein in

Nadeln krystallisirender Körper, welcher gegen 145° schmilzt und in Wasser ziemlich löslich ist. Vielleicht ist derselbe ein Trinitrobenzol; die erhaltene Menge reichte aber zur genauen Untersuchung nicht aus, und die Vff. haben daher nur wenig Reductionsversuche angestellt, welche die Abwesenheit eines Orthonitrobenzols ergeben haben. (Ber. Chem. Ges. 7. 869.)

W. Rudnew, Ueber *isomere Sulphozimmtsäuren*. Die Zimmtsäure liefert zwei Sulphosäuren, die der Para- und Metareihe angehören. Die fein zerriebene Zimmtsäure wurde mit rauchender Schwefelsäure behandelt, dann mit Wasser verdünnt und die freie Schwefelsäure durch kohlens. Baryt entfernt, bis die Lösung mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr gab. Das Gemenge der Sulphosäuren hielt vorzugsweise Parasäure; zur Trennung derselben benutzt man am besten die sauren Barytsalze, deren Löslichkeit zwar nicht sehr verschieden ist, die aber eine auffallend verschiedene Krystallform besitzen, so dass man die Reinheit derselben namentlich unter dem Mikroskope leicht erkennen kann. Man theilt die Lösung der freien Sulphosäuren in zwei gleiche Hälften, neutralisirt die eine völlig mit Aetzbaryt und fügt dann die andere Hälfte hinzu. Beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung krystallisirt dann fast die ganze Menge des Salzes der Parasäure. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es völlig rein in langen Nadeln. Das Salz der Metasäure krystallisirt in Warzen. Durch Auskochen mit kleinen Mengen Wasser entzieht man ihm das anhängende Parasalz, hierauf wird es wiederholt aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. *Parasulphozimmts.*, $C_6H_4(SO_3H).CH = CH.COOH + 5H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, farblose, monokline Prismen von 1 Cent. Länge und 1/2 Cent. Breite. Sie verwittert nicht an der Luft und zieht auch keine Feuchtigkeit an. Ueber Schwefelsäure verliert sie leicht 4 Mol. Krystallwasser, wobei die Krystalle verwittern; das letzte Molekül H_2O entweicht erst über 100°. Die entwässerte Säure ist sehr hygroskopisch. Die Krystalle der Säure schmelzen beim Erwärmen auf 100° in ihrem Krystallwasser. Sie sind in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, lösen sich aber nicht vollkommen in Aether. Die conc. wässrige Lösung der Säure giebt mit Cl_2 einen krystallinischen Niederschlag des sauren Barytsalzes. Dargestellt wurden das neutrale und das saure Barytsalz, jenes mit H_2O, dieses mit $3H_2O$, ferner das neutrale Kalksals mit $^1/_4H_2O$, das neutrale Kalisalz mit $^1/_2H_2O$, das saure Kupfersals mit $6H_2O$ und das neutrale Silbersalz. Mit schmelzendem Aetzkali giebt die Säure *Paraoxybenzoesäure*, durch ein Gemisch von Chromsäure wird sie bereits in der Kälte oxydirt und geht in *Parasulphobenzoësäure* über. *Metasulphozimmtsäure* krystallisirt in warzenförmig vereinten kleinen prismatischen Krystallen, die im Exsiccator sehr leicht verwittern. Sie ist in Alkohol und Wasser, womit sie übersättigte Lösungen bildet, sehr leicht löslich. Ihr Krystallwasser ($3H_2O$) entweicht zum grössten Theil über Schwefelsäure, der letzte Rest aber erst in höherer Temperatur. Dargestellt wurden das neutrale Barytsalz mit $1^1/_2H_2O$, das saure Barytsals mit $3H_2O$, das neutrale Kalksalz mit $1^1/_2H_2O$, das Silbersalz wasserfrei, das Kalisals. Mit Kali geschmolzen giebt die Säure *Metaoxybenzoësäure*; die Oxydation durch Chromsäuremischung gab kein befriedigendes Resultat. (Ann. Chem. Pharm. 173. 8.)

J. Piccard, Ueber die *Constitution des Chrysins und des Tektochrysins*. Vf. hat die Zersetzungsproducte dieser Verbindungen (vergl. C.-Bl. 1873. 584) studirt und kommt zu dem Resultate, dass das Chrysin als ein Phloroglucin zu betrachten ist, in welchem ein Hydroxylwasserstoff durch Benzoyl, ein zweiter durch Acetyl ersetzt und das dritte Hydroxyl ganz als Wasser ausgetreten ist. — Der Schmelzpunkt des Tektochrysins liegt nicht, wie früher angegeben, bei 130°, sondern bei 163°. Das Tektochrysin muss als das nächst höhere Homologe des Chrysins angesehen werden. — Ferner berichtet Vf. über ein Phloroglucinanhydrid. Bei einem Versuche, Phloroglucin von beigemengter Benzoësäure durch Sublimation zu befreien, stieg die Temperatur unversehens zu hoch und das Ganze schmolz unter scheinbarer Verkohlung. Die dunkle blasige Masse schmeckte nicht im Geringsten mehr süss und gab dem Aether, diesem ausgezeichneten Lösungsmittel des Phloroglucins, so gut wie gar nichts ab. Durch viel kochendes Wasser wurde ein Stoff extrahirt, welcher sich beim Erkalten in Form eines weissen, amorphen, geschmacklosen Pulvers ausschied u. nach zweimaliger Reinigung mit Wasser und Aether die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_5$ zeigte. Diese Verbindung erweist sich somit als ein durch Anhydrirung condensirtes Phloroglucin, welches zum letzteren in demselben Verhältnisse steht, wie die Stärke zum Traubenzucker. (Ber. Chem. Ges. 7. 888.)

H. Weidel, Ueber das *Cinchonin*. Ausführlicher Bericht. (Ann. Chem. Pharm. 173. 76; C.-Bl. 1874. 357.)

W. Weith, Ueber *Tetraphenylguanidin* und *Diphenylcyanamid*; Einwirkung von Chlorcyan auf Diphenylamin; Constitution des Tetraphenylguanidins; Verhalten des Tetraphenylguanidins zu Kaliumhydrat; Verhalten des Tetraphenylguanidins zu wässeriger Salzsäure; Constitution des Diphenylcyanamids; Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Kaliumhydrat; Verhalten des Diphenylcyanamids gegen Anilin und Diphenylamin; Entstehung des polymeren Diphenylcyanamids. (Ber. Chem. Ges. 7. 843.)

W. Lossen, Ueber die *Identität des Phenylcarbamidols mit dem Diphenylharnstoffe*.

Die Formel des Umsetzungsproductes der Dibenzhydroxamsäure, welches Vf. Phenylcarbamidol genannt hat (C.-Bl. 1873. 661) ist, wie neuere von stud. **Rotermund** angestellte Untersuchungen dargethan haben, $N_2C_{13}H_{12}O$. Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung

$$2\,N(C_7H_5O)_2KO + H_2O = N_2C_{13}H_{12}O + CO_2 + 2\,C_7H_5O_2K.$$

Der Körper ist hiernach identisch mit dem Diphenylharnstoffe. — Auch die von dem Vf. a. a. O. als *Aniscarbamidol* bezeichnete Verbindung behält nicht die dort angegebene Formel, sondern sie ist ein Harnstoff, $N_2C_{15}H_{16}O_2$. Die Carbamidole bilden keine eigenthümliche, bisher unbekannte Classe von Verbindungen; sie sind Carbamide. (Ber. Chem. Ges. **7**. 841.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

O. Nasse, Ueber die *Fermente*. v. Wittich hat früher gefunden, dass Fibrin Pepsin absorbirt, so dass es durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann, aber in Wirkung tritt, sobald die so mit Pepsin beladene Fibrinflocke in verdünnte Salzsäure gebracht wird. Sie löst sich alsdann unter Freiwerden von Pepsin und Bildung von Pepton auf. Diese Angaben sind von Ebstein und Grützner bestätigt. Vf. erklärt sich gleichfalls damit einverstanden, ist jedoch der Ansicht, dass es sich hierbei nicht um eine mehr mechanische Wirkung, sondern um eine wirkliche chemische Verbindung handele. Er hat gefunden, dass in derselben Weise geronnenes Eiweiss das Pankreasferment, gequollenes Amylum Ptyalin fixirt. Durch Auswaschen mit eiskaltem Wasser lässt sich das gequollene Amylum vollständig von Zucker befreien. Digerirt man es dann mit Wasser bei 30—40°, so tritt reichliche Zuckerbildung ein unter Freiwerden des Fermentes. (Sitzungsb. d. naturf. Ges. zu Halle; Med. C.-Bl. 1874. 543.)

M. Traube, Ueber das *Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien*. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende: 1. Hefekeime entwickeln sich ohne freien Sauerstoff selbst in dem ihrer Entwickelung günstigsten Medium, in Weintraubensaft, nicht. 2. Dagegen vermag sich entwickelte Hefe, wie Pasteur richtig behauptet (die entgegengesetzte Behauptung Brefeld's ist unrichtig), auch ohne Anwesenheit jeder Spur von Sauerstoff in geeigneten Medien zu vermehren. 3. Die Behauptung Pasteur's, dass die Hefe bei Ausschluss der Luft den zu ihrer Vermehrung nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen könne, ist unrichtig, denn ihre Vermehrung hört auf, wenn auch der bei Weitem grösste Theil des Zuckers noch unzersetzt ist. Es sind die beigemengten Eiweisskörper, die die Hefe bei Ausschluss der Luft zu ihrer Vermehrung verwendet. 4. In reiner Zuckerlösung verursacht Hefe alkoholische Gährung auch bei Abwesenheit jeder Spur von Sauerstoff und ohne sich hierbei zu vermehren. Die Behauptung P's., die Gährung des Zuckers sei an den Process der Organisation der Hefe geknüpft, ist unrichtig. 5. Während Weintrauben bei Ausschluss der Luft Alkohol aus ihrem Zucker erzeugen, auch wenn sie stark verletzt sind, hat der ausgepresste Saft diese Eigenschaft nicht mehr. 6. Hieraus ist aber nicht mit Nothwendigkeit zu schliessen, dass die alkoholische Gährung ein vitaler, von der Lebensthätigkeit der Zellen abhängiger Process sein müsse. (Ber. Chem. Ges. **7**. 872.)

R. Maly, Untersuchung über die *Gallenfarbstoffe*. (Forts.) Dieselbe handelt zunächst von den Gallenconcretionen der Ochsen und zeigt, wie reich dieselben an den genannten Pigmenten sind. Ferner wird darin endgültig die Elementarzusammensetzung des *Biliverdins* festgestellt, und zwar auf zwei Wegen, einmal durch Analyse und dann auch durch die Gewichtszunahme, welche reines Bilirubin erleidet, wenn es in Biliverdin durch Oxydation übergeführt wird. Beide Beobachtungen führen übereinstimmend zu $C_{16}H_{18}N_2O_4$ u. die Differenz zwischen Bilirubin und Biliverdin ist daher O, nicht aber $H_2O + O$. (Wien. Acad. Anz. 1874. 139.)

Rabuteau, Ueber das Vorkommen von *freier Salzsäure im Magensafte*. Vf. hat die weiter unten (s. Anal. Chem.) beschriebene Methode benutzt, um sich auf's Neue von der Anwesenheit freier Salzsäure im Magensafte zu überzeugen; als weitere Beweise für diese Thatsache führt er an, dass der Magensaft Fluorcalcium zersetze, was eine organische Säure nicht thue und die Reaction mit Jodkaliumkleister. Versetzt man eine Lösung von jodsäurehaltigem Jodkalium mit Stärkekleister und darauf mit einer Säure, so entsteht bekanntlich Blaufärbung der Flüssigkeit. Salzsäure bewirkt dieselbe in einer Verdünnung von 1 : 1000, Milchsäure in derselben Verdünnung nicht im Geringsten, der Magensaft sehr intensiv. Daraus geht hervor, dass die Säure desselben nicht Milchsäure sein kann. (Gaz. méd. de Paris; Med. C.-Bl. 1874. 572.)

Mayençon und **Bergeret**, Ueber die *Absorption und Ausscheidung des Arsens durch den Organismus*. Von Patienten, welche arseniakalische Arzneimittel erhielten, wurde täglich der Urin untersucht. Es ergab sich, dass selbst bei sehr schwachen Dosen das Arsen rasch in den Harn überging und daselbst mit der von dem Vf. beschriebenen Methode (s. u. unter anal. Chem.) leicht nachgewiesen werden konnte. Die vollständige Ausscheidung des Arsens aber aus dem Organismus dauerte ziemlich lange. Ein Patient erhielt zuerst täglich

zwei Arsenpillen, jede von 1 Cgrm., und darauf alle 5 Tage eine Pille mehr; 6 Cgrm. wurden 2 Wochen lang gegeben. Von da ab wurde der Harn jeden Tag auf Arsen geprüft; Anfangs blieb sich die ausgeschiedene Menge anscheinend gleich, später wurde sie immer geringer, aber erst nach 22 Tagen hörte die Absonderung völlig auf. Man gab dem Kranken hierauf ein schwefelhaltiges Mineralwasser und konnte nach 2 Stunden im Harne abermals deutlich Arsen nachweisen; am folgenden Tage war die Abscheidung bei gleicher Behandlung immer noch reichlich; am dritten Tage zweifelhaft. Hierauf wurden 50 Cgrm. Jodkalium gegeben und Arsen zeigte sich nicht mehr im Urin. (C. r. **79**. 120.)

A. Bennet, Ueber die *physiologische Wirkung des Cocaïns.* Nach dem Vf. verhält sich das Cocaïn in seiner Wirkung qualitativ gleich dem Caffeïn, Theïn, Theobromin und Guaranin. In kleinen Dosen wirkt es erregend auf das Gehirn und setzt die Sensibilität herab. Grosse Dosen heben die Sensibilität vollkommen auf, während die Muskelirritabilität und die Erregbarkeit der motorischen Nerven erhalten bleibt. Es treten tetanische Krämpfe auf und unter Convulsionen erfolgt der Tod. Die Respiration und Herzaction nehmen zuerst an Stärke und Frequenz zu, sinken dann herab und es tritt Respirationsstillstand ein. Die Anfangs contrahirten Gefässe werden später erweitert, die Speichelsecretion vermehrt, die Temperatur zuerst heruntergesetzt, dann über die Norm erhöht. Die Pupille ist gewöhnlich contrahirt. (Brit. med. J.; Med. C.-Bl. 1874. 544.)

7. Analytische Chemie.

W. Hampe, Zur *Analyse des Kupfers.* (Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **27**. 205; Ztschr. anal. Chem. **13**. 176.)

A. Hilger, Zum *Nachweise der selenigen und tellurigen Säure.* Bei einer Versuchsreihe über die Schwefelverbindungen des Selens, welche v. Gerichten ausführte, wurde ein charakteristisches Verhalten der selenigen Säure gegenüber Magnesiasalzen beobachtet, darin bestehend, dass Lösungen von seleniger Säure oder selenigsauren Alkalien bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium durch Chlormagnesium oder schwefels. Magnesia und Ammoniak gefällt werden und zwar vollständig. Die Fällung tritt selten sofort ein, sondern erst beim längeren Stehen; durch heftiges Schütteln oder Reiben an den Glaswandungen wird dieselbe beschleunigt. Der Niederschlag besitzt krystallinische Beschaffenheit und bildet bei längerem Stehen wohl ausgebildete Krystalle, welche bei der Beobachtung mit Hülfe des Mikroskopes vollständig mit den charakteristischen Krystallen der phosphors. Ammonmagnesia übereinstimmen. Besonders sind es die Sargdeckeln ähnlichen Krystalle, welche hier sehr deutlich zur Ausbildung gelangen. Der Niederschlag ist leicht löslich in Essigsäure und den gewöhnlichen Mineralsäuren, er enthält selenige Säure, Ammon und Magnesia. Bestimmte Anhaltspunkte über die Zusammensetzung dieser Fällung, sowie deren allenfallsige Brauchbarkeit bei quantitativen Bestimmungen des Selens fehlen dem Vf. bis jetzt, werden jedoch in einer späteren Mittheilung folgen. Jedenfalls lässt sich dieses Verhalten benutzen, um selenige Säure von Selensäure, schwefliger Säure, Tellursäure, Schwefelsäure zu trennen, resp. aus Lösungen abzuscheiden, weil die genannten Säuren durch Magnesiasalze und Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium nicht zur Abscheidung gelangen. Der Gedanke lag nahe, auch die tellurige Säure in derselben Richtung zu prüfen, was auch geschah und das Resultat liefert, dass tellurige Säure und tellurigsaure Alkalien sich gegenüber Magnesiasalzen und Ammon wie die selenige Säure verhalten, nur mit dem Unterschiede, dass der Niederschlag keine krystallinische Beschaffenheit besitzt. Auch die näheren Verhältnisse dieser Fällung werden wie die der selenigen Säure weiter verfolgt und sollen auch darüber später ausführlichere Mittheilungen gemacht werden. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 132.)

Mayençon und **Bergeret,** *Qualitative Bestimmung des Arsens* in organischen und unorganischen Substanzen. Grundlage der Methode ist das Verhalten des Arsenwasserstoffes zu Quecksilberchlorid, welche nach der Gleichung $6\,HgCl + AsH_3 = 3\,Hg_3\,Cl + As + 3HCl$ auf einander wirken. Setzt man ein mit einer Lösung von Quecksilberchlorid imprägnirtes feuchtes Papier arsenwasserstoffhaltigen Dämpfen aus, so entsteht zuerst ein citronengelber Fleck, welcher sich zuletzt braungelb färbt (Antimonwasserstoff giebt unter gleichen Umständen einen graubraunen Fleck. Behufs der Prüfung giebt man in einen kleinen Kolben etwas reine Schwefelsäure und reines Zink, verstopft die Oeffnung lose mit Baumwolle, um das Herausschleudern von Tröpfchen zu verhüten, prüft zunächst mit dem erwähnten Reagenspapiere auf Abwesenheit von Arsen und bringt dann die zu untersuchende Probe hinein, während man nach abermaligem Verschlusse durch Baumwolle die Oeffnung des Kolbens mit dem Papiere bedeckt. Um die Empfindlichkeit des Verfahrens zu prüfen, brachten die Vff. in einen Kolben, welcher 60 C.-C. Wasser und reine Schwefelsäure nebst arsenfreiem Zink enthielt, $^1/_{10}$ C.-C. einer Lösung, welche im Liter 5 Grm. arsens. Kali enthielt. Die Gasentwickelung war sehr langsam. Trotzdem erschien nach 5 Minuten der charakteristische citronengelbe Arsenfleck. Aus obigen Zahlen berechnet sich, dass die Probeflüssigkeit in dem Kölbchen $^1/_{120000}$ Arseniat enthielt. Bei einer anderen Probe, wo

der Gehalt $^1/_{70000}$ Arseniat betrug, erschien der Fleck bereits nach einer Minute mit grosser Deutlichkeit. (C. r. **79**. 118.)

R. Fresenius, Zur *Analyse der holzessigsauren Kalke.* (Ztschr. anal. Chem. **13**. 153.)

G. Bunge, Ueber eine Vereinfachung der Bunsen'schen Methode der *Harnstoffbestimmung.* (Ztschr anal. Chem. **13**. 128.)

Rabuteau, Allgemeine Methode zur *Auffindung freier Säuren* bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen Vf. benutzt zum Nachweise freier Säure eine von Tardieu und Roussin angegebene Methode, nur mit dem Unterschiede, dass er Amylalkohol statt des Aethylalkoholes anwendet. Jener löst die Salze der häufiger vorkommenden Säuren, wie der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure etc. nicht, dagegen ihre Verbindungen mit Chinin. Um in einer Flüssigkeit freie Säure nachzuweisen, digerirt man sie daher mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Chinin mehrere Stunden bei 40—50°, verdampft dann zur Trockne und zieht mit Amylalkohol aus. Derselbe löst die Chininsalze der Säuren, wenn diese vorhanden waren und hinterlässt sie beim Verdunsten. Der Nachweis der Säure in dem Salze geschieht dann; wie bei jedem anderen Salze. In manchen Fällen ist es vortheilhaft, sich statt des Amylalkohols des Chloroforms oder des Benzols zu bedienen. (Gaz. méd. de Par., Med. C.-Bl. 1874. 572.)

Ch. Mène veröffentlicht *Analysen verschiedener französischer und spanischer Weine*, worin er den Alkohol, die Trockensubstanz, die Salze, das spec. Gew. und den Stickstoff bestimmt hat. (C. r. **79**. 136.)

Ueber die Respiration von Landpflanzen,

von

Jos. Boehm.

(Schluss.)

Tabelle XVIII.

Versuche in atmosphärischer Luft im Dunkeln, unter Eiswasser, bei einer Temperatur von 5—7°C., am 8. Sept. 1872. Versuchsdauer 7 Stunden.

Angewendete Luftmenge in C.-C.	Procentgehalt nach dem Versuche		Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in p. c.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
	an Kohlensäure	an Sauerstoff			
24,85	6,84	16,23	23,07	1,70	3,27 3 Blätter
25,43	7,15	16,27	23,42	1,82	3,72 3 Blätter
26,79	6,32	16,51	22,83	1,69	3,58 3 Blätter
29,54	1,97	18,75	20,72	0,58	1,06
32,36	2,59	17,73	20,03	0,84	1,49

Tabelle XIX.

Enthält die Resultate von 2 Versuchsreihen, welche zu dem Zwecke gemacht wurden, um zu erfahren, ob in einer Mischung von Wasserstoff und Kohlensäure bei einer Temperatur von 9—10° C. unter Eiswasser im Sonnenlichte noch merkliche Mengen von Sauerstoff gebildet werden.*

Versuchszeit	Angewendete Gasmenge (Kohlensäure und Wasserstoff) in C.-C.	Procentgehalt nach der Insolation		Gebildeter Sauerstoff in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
		an Kohlensäure	an Sauerstoff		
23. August 1872 von 9½ bis 4 Uhr	20,05	17,97	9,38	1,880	1,42
	25,69	19,74	8,85	2,274	1,73
	28,57	14,37	11,25	3,214	1,26
	24,39	38,52	4,71	1,148	1,49
	23,27	41,25	3,46	0,805	1,37
	25,48	44,28	2,79	0,711	1,58
21. Juli 1872 v. 9¼ b. 3½ Uhr	20,84	38,26	2,87	0,598	1,46
	23,24	19,42	13,68	3,179	1,68
	21,37	18,43	8,57	1,831	1,37
	27,28	21,55	7,38	2,013	1,52
	26,08	42,51	3,06	0,800	1,46
	21,12	47,42	4,21	0,889	1,61

Tabellen XX und XXI.

Versuche in einer Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff unter einer Lösung von Kupferoxydammoniak, welche durch eine 4 Cmtr. dicke Schicht noch viel rothes und gelbes, durch eine 8 Cmtr. dicke Schicht aber nur noch Spuren von rothem und gelbem Lichte durchliess. — 7. August 1872. — Die Insolation dauerte von 9—4 Uhr. Die Temperatur der Kupferlösung stieg bis 29° C.

Tabelle XX. Die Apparate waren in der Mitte des Cylinders mit elliptischem Querschnitte längs des grösseren Durchmessers 8—9 Cmtr. von der Wand desselben entfernt aufgestellt.

Kohlensäure-Procente der „Gasprobe"	Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Angewendete Kohlensäure in C.-C.	Kohlensäure Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
28,63	3,108	10,940	7,461	0,372	1,64
29,70	3,533	11,990	8,002	0,455	1,38
30,06	2,151	8,591	6,203	0,237	1,52
30,47	2,822	10,162	6,825	0,515	1,44
32,01	1,885	9,280	7,171	0,224	1,27

Tabelle XXI. Die Apparate waren in der Nähe der Cylinderwand so aufgestellt, dass sich zwischen dieser und den Absorptionsröhren eine Flüssigkeitsschicht von 2—4 Cmtr. befand.

* Diese Tabelle ist bereits in der oben citirten Abhandlung „Ueber die Bildung von Sauerstoff durch grüne etc." abgedruckt, die Gasvolumina aber wurden des leichteren Vergleiches wegen hier auf einen Druck von 760 Mmtr. Quecksilber umgerechnet.

Kohlensäure-Procente der Gasprobe	Volumvergrösserung in C.-C.	Gefundene Kohlensäure in C.-C.	Gefundener Sauerstoff in C.-C.	Summe von Kohlensäure und Sauerstoff in C.-C.	Angewendete Kohlensäure in C.-C.	Kohlensäure-Ueberschuss in C.-C.	Blattvolumen in C.-C.
30,95	0,365	6,714	2,185	8,898	8,345	0,533	1,56
31,07	0,217	7,531	4,270	11,701	11,319	0,582	1,38
32,51	0,275	6,877	5,146	12,023	11,496	0,527	1,64
33,68	0,166	5,314	5,325	10,639	10,045	0,594	1,42
34,17	0,318	8,379	2,808	11,187	20,543	0,644	1,52

(Sitzungsber. d. Wien. Acad. 67; vom Vf. als Separatabdruck eingesandt.)

Studien über die Bildung von Steinsalz,

von

R. Helmhacker.

Durch die gründliche Untersuchung des in neuerer Zeit bergmännisch gut aufgeschlossenen Salzstockes der oberen Permformation zu Stassfurt bei Magdeburg und Leopoldshall in Anhalt, welche besonders von Professor E. Reichhardt in Jena 1860 (in den Acta Academ. Caes. Leopold. Carol. naturae curiosorum, Das Steinsalzbergwerk in Stassfurt) und vom Director des preussischen Salzwerkes Bergrath F. Bischof (Die Steinsalzbergwerke bei Stassfurt, Halle 1864), von Ersterem mehr vom chemischen, von Letzterem mehr vom geognostisch-montanistischen Standpunkte aus behandelt werden, ist in der Erklärung der Bildung von Salzlagerstätten gegen früher her ein bedeutender Schritt vorwärts gemacht worden.

Dass die Salzlager und Salzstöcke Reste von eingetrockneten, vom Weltmeere meist abgetrennten Meeresbecken oder Binnenmeeren sind, wusste man schon lange, allein dass uns ein Salzlager als Rest eines Salzsees, welcher allmälig, aber völlig eingetrocknet ist, zur Gänze erhalten wurde, dies hat sich erst nach Bekanntwerdung des Stassfurter Salzstockes ergeben.

Sonst fanden sich nur die Sulphate und Chloride des Kalkes, des Natriums und höchstens der Magnesia in den Steinsalzlagerstätten, die wohl den bedeutendsten, aber nicht den alleinigen Bestandtheil des Meerwassers bilden, während die Magnesia, Kalisalze, die Boracite etc., welche in untergeordneten Mengen im Meerwasser enthalten sind, sonst nirgends in nennenswerthen Mengen als zuerst in Stassfurt aufgefunden worden sind. Auch zeigte sich der Steinsalzstock aus zwei Etagen, einer oberen und unteren, zusammengesetzt, welch' letztere die weniger leicht löslichen Salze, also Natron und Kalksalze, die erstere aber die leichter löslichen Kali- und Magnesiasalze enthalten, was seine Erklärung in der möglichen Bildung von Steinsalz aus Salzseen findet, in denen sich in alljährlichen Perioden Steinsalz und Kalkverbindungen absetzten, bis der Salzsee vorwaltend Kali- und Magnesiasalze in Lösung enthielt, die zuletzt in der oberen Etage zum Absatze kamen.

Es dürften ursprünglich noch andere Salzlager oder Stöcke auf solche Weise, das ist aus zwei Etagen bestehend, gebildet worden sein, wo aber die obere, aus leichter löslichen, also im Wasser weniger beständigen Salzen bestehende Salzschichtenzone durch spätere Einflüsse zerstört, d. h. vom Wasser wieder aufgelöst wurde.

Die Gliederung des Salzstockes von Stassfurt aus zwei Etagen, deren jede noch in zwei Zonen zerfällt, ist hier von oben nach unten dargestellt:

II. Obere Etage; die sog. Abraumsalze, zerfliessliche Kali- u. Magnesiasalze.

4. *Carnallitregion:* Wechselnde Schichten von weisslichem Kieserit, $MgO\,SO_3 + H_2O$, grauem Steinsalze, NaCl, und vorwaltendem, durch feine Schüppchen von Hämatit (Eisenglimmer) roth gefärbtem Carnallit,

$$\left.\begin{matrix} KCl \\ MgCl_2 \end{matrix}\right\} 6\,H_2O.$$

Ueber 40 Mtr. mächtig.

Als Begleiter treten auf: Sylvin (Leopoldit) KCl,

Tachyhydrit, $\left.\begin{matrix} 2\,MgCl_2 \\ CaCl_2 \end{matrix}\right\} + 12\,H_2O$,

Kainit, $MgOSO_3 + KCl + 3\,H_2O$,

Schönit, $K_2OSO_3 + 2\,MgOSO_3 + 6\,H_2O$,

Boracit (Stassfurtit) $2(3\,MgO\,4\,B_2O_3) + MgCl_2$.

Ueberdies im Carnallit häufig leichter Kohlenwasserstoff (Grubengas).

3. *Kieseritregion*, bestehend aus Steinsalzschichten oder Bänken, welche mit finger- bis fussmächtigen Schichten von Kieserit, $MgOSO_3 + H_2O$, wechsellagern.

I. Untere Etage des Steinsalzes.

2. *Polyhalitregion*, dieselbe ist bis 65 Mtr. mächtig, aus Steinsalzschichten bestehend, welche nach oben hin mit leicht löslichen anderen Salzen gemischt u. von mehr als fingerstarken

Polyhalit-Schnüren, $\left.\begin{matrix} 2\,CaOSO_3 \\ 2MgOSO_3 \\ K_2OSO_3 \end{matrix}\right\} + 2H_2O$

durchzogen sind.

1. *Anhydritregion.* Eine Steinsalzschichtenzone bis 200 Mtr. mächtig, von vielen Anhydritstreifen, $CaOSO_3$, durchzogen, welche die Zone in einzelne Bänke theilen.

Es treten von unten nach oben die weniger leicht löslichen Salze in der unteren Etage, dann die leicht löslichen Salze in der oberen Etage zum Vorschein, mit denen die Salzstockmächtigkeit schliesst, worauf das Hangende, aus Mergel, Gyps und Anhydritschichten bestehend, folgt.

Dieses vorausgesetzt, sei daran die Erklärung der Bildung solcher Salzlagerstätten nach den jetzt noch, wie in den verflossenen Formationsperioden wirkenden unabänderlichen Gesetzen und Ursachen angereiht.

Steinsalzlagerstätten sind jetzt noch ebenso in der Bildung begriffen, wie dies früher der Fall war, u. ohne Zuhülfenahme besonderen Aufwandes an uns unbekannten Mitteln wirkte die Natur nach gleichen Gesetzen wie jetzt, wie dies Lyell und Dana so überzeugend zuerst nachgewiesen haben.

Das grosse Meer ist, wie früher, auch jetzt noch der Hauptursprung, wenn man nicht sagen will der ausschliessliche Ursprung alles Steinsalzes, von welchem es bedeutende Mengen gelöst enthält.

Nach vielen Versuchen ist das mittlere spec. Gew. des Meerwassers der hohen See 1,0275, welches sich in der ungeheuren Masse des Wassers in verschiedenen Welttheilen nur wenig ändert.

Nur einige vom grossen Weltmeere getrennte Golfe oder Meerbusen haben ein etwas verschiedenes, meist kleineres spec. Gewicht, weil die Meerwassermasse durch Flusswässer, die in solche Meerestheile einmünden, schneller verdünnt wird, ehe

sich das verdünnte brakische Wasser mit dem Meereswasser mischen und so von gleichem spec. Gewichte wie das hohe Meer werden kann.

So hat das Wasser

des schwarzen Meeres	ein spec. Gew.	von	1,0136,
der Ostsee	„	„	1,014,
der Baffinsbai	„	„	1,020.

Das spec. Gewicht des Meerwassers hängt eng mit dessen Gehalte an löslichen Salzen, zumal des Steinsalzes oder des Chlornatriums, zusammen. Aus vielen Meerwasseranalysen, die insbesondere von BIBRA, FORCHHAMMER, USIGLIO, JACKSON u. A. ausgeführt worden sind, weiss man, dass das Meerwasser durchschnittlich 3,527 p. c. gelöster fester Stoffe enthalte.

Obwohl ausser den organischen Verbindungen noch eine bedeutend grosse Zahl von Elementen zu Verbindungen gruppirt im Meereswasser nachgewiesen worden ist, so sind es dennoch nur wenige Verbindungen, die in grösseren wägbaren Mengen einen Bestandtheil des im Wasser Löslichen bilden.

Nach dem Durchschnitte einer grossen Menge Meerwasseranalysen sind die festen unorganischen, im Wasser gelösten Verbindungen nur folgende wenige und zwar:

NaCl	75,786
$MgCl_2$	9,159
$MgOSO_3$	5,597
$CaOSO_3$	4,617
KCl	3,657
NaBr	1,184
	100,000.

Ob die Elemente im Meerwasser jedoch zu diesen Verbindungen neben einander gruppirt vorkommen, wie sie hier aufgestellt sind, ist wohl nicht gänzlich sicher gestellt, sondern nur wahrscheinlich.

Ausser diesen 8 Elementen, ungezählt des Wasserstoffes, die im Meerwasser leicht nachweisbar sind und von denen zwei das Chlornatrium, den vorherrschenden Bestandtheil derselben, bilden, findet sich im Meerwasser eine Menge von Elementen oder einfachen Verbindungsgruppen gelöst, so: Jod-, Fluor-, Phosphorsäure-, Borsäure-, Thonerde-, Baryt-, Strontian-, Kieselsäure-, Kohlensäure-, Eisen-, Kupfer-, Zink-, Blei-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Silber-, Gold-, Arsen-Verbindungen. Manches von diesen Elementen ist zwar durch directe Analyse im Meerwasser noch nicht nachgewiesen worden, weil seine Menge eine verschwindend kleine ist; aber indirect ist es gelungen, aus Pflanzen oder thierischen Substanzen, welche dem Meere ihre Ernährung verdanken, solche im Meere seltene Elemente nachzuweisen, welche sich dieselben auf keine andere Art als aus dem Meere selbst aneignen konnten. Die Phosphorsäure der Schale mancher Mollusken, sowie der Knochen der Wirbelthiere beweist die Gegenwart dieser Verbindung im Meerwasser.

Von DAVY ist im Meerwasser an manchen Orten $^1/_{100}$ p. c. kohlensaurer Kalk, von MALAGUTI, DUROCHER, SARZEAUD wurde der Gehalt des Silbers im Meere (jedenfalls als Chlorsilber, welches in Chlornatrium löslich ist) mit $^1/_{1000000}$ p. c. nachgewiesen (Ann. de chim. et de phys. **28**. 129). Die Fucusarten, besonders Fucus serratus und F. ceramoides enthalten in ihrer Asche Blei $^{18}/_{10000}$ p. c., Kupfer u. Silber. Bekannt ist es, dass durch das Schiffskupferblech aus dem Meerwasser Silber auf dasselbe niedergeschlagen wird. Fluor ist von FORCHHAMMER (Institut 1849. 317), WILSON u. A. nachgewiesen etc. Wenn auf viele Elemente empfindlichere Reactionen bekannt wären, würden dieselben lange schon im Meere bekannt geworden sein, was nur auf Umwegen in Pflanzen- oder Thieraschen oder Schiffskesselsteinen nachzuweisen gelingt.

Dass die Zahl der im Meere nachgewiesenen Elemente jedoch keineswegs schon abgeschlossen ist, kann im Voraus vermuthet werden, da es kaum eine absolut unlösliche Verbindung geben dürfte, welche von reinem, noch mehr aber von salzhaltigem Wasser, wie es das Meerwasser ist, nicht gelöst werden könnte. Nach anderweitig erworbenen Kenntnissen kann man mit einer an Bestimmtheit grenzenden Wahrscheinlichkeit behaupten, dass im Meerwasser beinahe alle bekannten Elemente vertreten sein können.

Ausserdem sind im Meere auch Gase, so Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe u. a. gelöst.

Die Menge des im Wasser des Weltmeeres gelösten Salzes ist aller Orten eine ziemlich gleiche, weil das Meer durch Wogen und durch Strömungen überall sich durchmischt und durch die in dasselbe einmündenden süssen Gewässer nie so verdünnt werden kann, damit die Salzmenge, welche gelöst ist, sich merklich vermindern könnte.

So enthält:

Der atlantische Ocean zwischen dem Aequator und dem 30. Grade nördlicher Breite	3,6169 p. c.
Der atlantische Ocean zwischen dem 30. nördlichen Breitegrade bis zu Newfoundland und Nord-Irland hat an Salzen gelöst	3,5946 „
Der atlantische Ocean zwischen Nordschottland bis Grönland	3,5356 „
Das Meer in der Davis-Strasse und der Baffinsbai	3,3176 „
Zwischen England und Schweden	3,2806 „
Das atlantische Meer zwischen dem Aequator und dem 30. Grade südlicher Breite	3,6472 „
Der atlantische Ocean zwischen dem 30. Grade südlicher Breite u. der Südspitze von Afrika u. Amerika	3,5907 „
Das Meer zwischen Afrika und den ostindischen Inseln	3,3868 „
Das Meer zwischen dem südöstlichen Asien und den ostindischen Inseln	3,3506 „
Der stille Ocean zwischen den Aleutischen und Gesellschaftsinseln	3,3219 „
Der kalte Meeresstrom von Patagonien	3,3966 „
Das mittelländische Meer bei Malta	3,7936 „

Nur die Meerbusen, in welche bedeutende Flüsse münden, haben eine geringere Salzmenge gelöst, so:

Der Kategat und Sund	1,5126 p. c.
Die Ostsee	0,4807 „
Das schwarze und azovische Meer	1,5894 „
Das kaspische Meer	1,6236 „

Die Hauptmasse oder drei Viertel aller gelösten Salze im Meerwasser besteht aus Chlornatrium. Es dürfte die gesammte Menge der Salze, welche im Meere gelöst ist, das Volumen von 1000 Cubikmeilen, also einen Würfel von 10 Meilen Kantenlänge erreichen, wovon etwa 700 Cubikmeilen an Steinsalz entfallen würden. Eine ungeheure Menge von Steinsalz, welche auf der Erdoberfläche vorhanden ist.

Auf welche Art die Salze in das Meerwasser gelangt sind, ist eine Frage, deren Beantwortung unzulässig erscheint, weil wir davon keine wahrscheinlichen Vorstellungen haben. Vom Festlande ist das Salz gewiss nicht in das Meer gelangt, was nur durch Auslaugung der Salzlagerstätten möglich wäre, welche selbst meerischen Ursprunges sind.

Ebenso lässt sich mit Sicherheit nicht behaupten, ob das Meer in verflossenen Zeitperioden mehr oder weniger salzhaltig als jetzt war, obwohl es beinahe den Anschein hat, als wenn Ersteres der Fall sein könnte, weil die jetzt als festes Salz bekannten Lagerstätten einmal im Weltmeere gelöst sein mussten.

Darüber, dass alles am Festlande, oder besser in den Gesteinsschichten in Lagern enthaltene oder gewisse Schichten imprägnirende Steinsalz marinischen Ursprunges ist, also dass es einmal, ehe es als festes Gebirgsgestein abgesetzt wurde, im grossen Weltmeere gelöst war und dass es mit den anderen Salzen aus Meerwassermassen, welche durch trocken gewordenes Land vom Weltmeere getrennt und eingetrocknet sind, sich abgesetzt hat: kann als über eine durch vielfache Beobachtungen constatirte Thatsache nicht der geringste Zweifel obwalten.

Man kann die Bildung von Salzlagerstätten von der recenten Zeit, die nichts Anderes ist als die Verlängerung der neogenen Periode bis in unsere Tage, verfolgen bis in die jüngste Vergangenheit, und kann Kenntnisse über diesen Gegenstand selbst bis aus der silurischen Zeit schöpfen: alle Thatsachen führen jedoch nur zu einem Ziele, dass alles Salz eines gleichen Ursprunges ist, nämlich des aus vertrockneten Meeren.

Es sind wohl auch Beispiele von Steinsalz, welches auf trocknem Wege durch Sublimation in den Kraterspalten sich bildet, bekannt; allein dieses Product ist durch seinen Reichthum an Chlorkalium deutlich unterschieden und verdient wegen der Seltenheit des Vorkommens kaum einer Erwähnung; doch auch dieses Salz stammt wahrscheinlich auch aus dem Meere her, ist also desselben Ursprunges wie alles andere.

Dass das Steinsalz marinen Ursprunges ist, davon sind hinreichende Beweise vorhanden: Weil man dasselbe sich noch jetzt aus abgetrennten Meerestheilen bilden sieht; weil alles Steinsalz dieselben Verbindungen begleiten, welche neben demselben im Meere gelöst vorkommen; weil in der Lagerung mancher Steinsalzlagerstätten sich eine solche Gesetzmässigkeit findet, welche bei der Austrocknung von Meerwasser auf natürliche oder künstliche Art nachgewiesen werden kann; und weil im Steinsalze u. den dasselbe begleitenden Schichten sich unzweifelhafte Beweise von Meeresbildungen in den organischen Resten wiederfinden lassen, welche dasselbe begleiten, und wie dies besonders für Wieliczka von Reuss (Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. 1867. 55. Abth. 1, die fossile Fauna der Steinsalzablagerung von Wieliczka in Galizien) so trefflich nachgewiesen ist.

Einige von diesen Momenten, insbesondere die Gesetzmässigkeit der Aufeinanderfolge der chemischen Verbindungen in den Steinsalzlagerstätten, sowie die jetzigen Bildungen derselben verdienen noch eine Erörterung.

Die Versuche, welche Usiglio über die Abscheidung von Salzen aus dem Meerwasser bei dessen Verdampfung mit vieler Schärfe anstellte, beleuchten die Bildung der Salzlagerstätten in besonderem Grade.

Das Meerwasser aus dem mittelländischen Meere vom spec. Gew. = 1,0258 in der Nähe von Cette im Abstande von 3—5 Kilomtr. vom Ufer aus einer Tiefe von 1 Mtr. geschöpft und analysirt, enthielt folgende Bestandtheile in 1000 Gewichtsthln. (Compt. rend. 27. 429):

Fe_2O_3	0,003
$CaOCO_2$	0,114
$CaOSO_3$	1,357
$MgOSO_3$	2,477
$MgCl_2$	3,219
KCl	0,505
NaBr	0,556
NaCl	29,424
zusammen	37,655

Das Meerwasser wurde mit Rücksicht auf die Gewinnung des Seesalzes daraus einer Verdunstung unter ähnlichen Umständen, wie in den Salzgärten im Grossen unterworfen und die Producte bei dessen zunehmender Concentration untersucht.

Zur Untersuchung wurde 1 Liter Meerwasser im Gewichte von 1035 Grm. genommen und langsam an der Luft verdunsten gelassen: die aus dem Meerwasser abgeschiedenen Verbindungen sind in Grammen in jeder Colonne für sich u. in Summe angegeben. Die Verbindungen sind zur Abkürzung wasserfrei geschrieben. (Ann. chim. et phys. **27**. 172.)

Dichte des Meerwassers oder der Mutterlauge bei 12½°C.	Volumen der jedesmaligen Mutterlauge in C.-C.	Abgeschiedenes Salz (in Grammen)						
		Fe_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_3 + H_2O$	NaCl	$MgSO_3$	MgCl	NaBr
1,0258	1000 = 1 Liter							
1,0506	533	0,003	0,0642					
1,0820	316		Spur					
1,1067	245		Spur					
1,1304	190		0,0530	0,5600				
1,1653	144,5			0,5620				
1,1786	131			0,1840				
1,2080	112			0,1600				
1,2208	95			0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	
1,2285	64			0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	
1,2444	39			0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728
1,2627	30,2			0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358
1,2874	23				2,2720	0,0254	0,0240	0,0518
1,3177	16,2				1,4040	0,5382	0,0274	0,0620
		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224

Die Mutterlaugen vom spec. Gew. = 1,2080, 1,2627, 1,3177 enthielten noch gelöst (in 1000 Gewichtsthln.):

$CaSO_3$ wasserfrei	2,07		
$MgSO_3$ „	22,64	78,76	114,48
MgCl	29,55	101,60	195,31
KCl	4,90	18,32	32,96
NaBr	5,23	14,72	20,39
NaCl	268,90	212,80	159,79
	333,29	426,20	522,93

(Forts. folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Haltbares gesilbertes Papier. Man löst 35 Grm. Silbernitrat in 100 Grm. Wasser und andererseits 5 Grm. citronens. Natron in 100 Grm. Wasser und mischt beide Flüssigkeiten; dann setzt man so viel Tropfen reiner Salpetersäure hinzu, bis sich der entstandene weisse Niederschlag wieder auflöst. Das damit gesilberte Papier hält sich mehrere Wochen lang ganz unverändert weiss. — Oder 30—40 Grm. Silbernitrat und 2 Grm Citronensäure werden in 180 Grm. Wasser gelöst, dann Ammoniak zugesetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet und dieser endlich durch Zusatz von Salpetersäure wieder aufgelöst. Das Bad darf durch den Salpetersäurezusatz nicht sauer werden. (Phot. Arch. **15**. 27.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

Hierbei zwei literarische Beilagen von **C. W. Kreidel's** Verlag in Wiesbaden und der **H. Laupp'schen** Buchhandlung in Tübingen.

№ 35. **Chemisches** 2. September 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Studien über die Bildung von Steinsalz, von R. Helmhacker. (Fortsetzung.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Puschl, Ueber eine *Modification der herrschenden Gastheorie.* Nach der jetzt gewöhnlichen Erklärung des Druckes der Gase aus den Stössen ihrer frei hin- und herfliegenden Atome ist das Wärmeäquivalent, welches erfordert wird, um in einem Gasvolumen v den Druck p zu erzeugen $= \frac{3pv}{A}$, wenn A das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bedeutet. Für ein Gas, welches keine andere Wärme enthielte, wäre hiernach das Verhältniss k der specifischen Wärme bei constantem Drucke zu jener bei constantem Volumen $= \frac{5}{3}$. Da in Wirklichkeit der grösste vorkommende Werth von k nahe $= \frac{7}{5}$ ist, so haben Clausius und die seiner Theorie beistimmenden Physiker sich genöthigt gesehen, auch für die chemisch einfachen Gase eine innere (zum Drucke nichts beitragende) Atomwärme anzunehmen, von welcher sie allerdings nicht angeben konnten, warum dieselbe gerade den zur Aufrechthaltung der Theorie ihr beizulegenden Werth haben sollte. Von dieser gewöhnlichen Theorie abweichend findet nun der Vf. der vorliegenden Abhandlung, dass ein Volum v jeder beliebigen Flüssigkeit unter einem Drucke p ein gewisses, in Verdichtungen und Verdünnungen ihrer kleinsten Volumelemente bestehendes Wärmeäquivalent $= \frac{pv}{A}$ enthalten müsse, welches, obwohl locale Druck- und Temperaturdifferenzen bedingend, auf den Druck und die Temperatur im Ganzen genommen keinen Einfluss habe. Mit Einrechnung dieses Wärmeäquivalentes ist das Minimum der in einem Gase anzunehmenden Wärme nicht, wie nach der bisherigen Theorie $= \frac{3pv}{2A}$, sondern $= \frac{5pv}{2A}$, entsprechend einem Werthe von $k = \frac{7}{5}$. Dieses Maximum der wirklich vorkommenden Werthe von k wäre also durch die modificirte Theorie vollkommen erklärt und die Annahme einer inneren Atomwärme wäre für die bezüglichen Gase nicht nöthig.

Offenbar müsste ein Resultat dieser Art von weitgreifender Bedeutung sowohl für die Wärme- und Gastheorie, als auch für die Vorstellungen der theoretischen Chemie sein. Einige hierauf bezügliche Consequenzen werden vom Vf. hervorgehoben. Insbesondere wird mit Hülfe der Regnault'schen Versuche gezeigt, dass die permanent gasförmigen Grundstoffe mit ihrer wahren specifischen Wärme dem Gesetze von Dulong und Petit in sehr befriedigender Weise sich anschliessen, wenn man ihr gewöhnlich angenommenes Aequivalentgewicht vervierfacht, und dass das Product der wahren specifischen Wärme mit dem gewöhnlichen Aequivalentgewichte bei den chemisch zusammengesetzten Gasen jedesmal ein ganzes Multiplum desjenigen bei den permanent gasförmigen Grundstoffen ist und von diesem angefangen, mit augenfälliger Regelmässigkeit im Verhältnisse von 1:2:3:4:5 etc.

zunimmt. Dem entsprechend kann die wahre specifische Wärme eines Gases oder Gasgemenges bei dem Uebergange in eine gasförmige chemische Verbindung jedes Mal nur nach einem Verhältnisse ganzer Zahlen wechseln und die innere Atomwärme einer solchen Verbindung kann zu der ihre Spannung erzeugenden Wärme ebenfalls nur in einem Verhältnisse ganzer Zahlen stehen. (Wien. Akad.-Anz. 1874. 139.)

C. Braun, Studien über *erdmagnetische Messungen*. (Pogg. Ann. **152**. 331.)

G. Lundquist, Ueber die *Reflexion des Lichtes* an der Oberfläche isotroper Körper. (Pogg. Ann. **152**. 177.)

Young, Ueber *Diffractionsgitter für Spectroskope*. Vf. berichtet, dass der Künstler Chapman in Amerika Diffractionsgitter von 6480 Linien auf den engl. Zoll verfertigt, die, verbunden mit dem Collimator u. Fernrohre eines gewöhnlichen Spectroskopes ein Spectrum erster Ordnung liefern, in welchem die D-Linien doppelt so weit auseinander stehen, als in einem Flintglasprisma von 60°. In der Nähe von C ist die Dispersion nahe dieselbe wie die von vier Prismen. Nach einigen an der Sonne gemachten Beobachtungen schliesst Vf., dass solche Gitter die Prismen vollkommen ersetzen. Poggendorff fügt hinzu, dass sie sogar Vorzüge haben, da sie den Einfluss der Dispersion entfernen, durch den alle prismatischen Spectren immer nur einen individuellen Werth besitzen. (Pogg. Ann. **152**. 368.)

2. Allgemeine Chemie.

Jul. Thomsen, Die *Neutralisationsphänomene und die Basicität der arsenigen Säure* in wässeriger Lösung. Während die Arsensäure und die Phosphorsäure sich als völlig analoge Körper herausstellen, man mag die thermischen Neutralisationsphänomene oder die Zusammensetzung ihrer Salze betrachten, verhalten sich die phosphorige und die arsenige Säure als ganz verschiedene Verbindungen. Die Zusammensetzung der Salze der phosphorigen Säure lassen den zweibasischen Charakter dieser Säure bestimmt hervortreten, und die vom Vf. vor 4 Jahren publicirten Untersuchungen (Pogg. Ann. **140**. 107) über die Neutralisationsphänomene dieser Säure zeigen ebenfalls entscheidend den zweibasischen Charakter des Moleküls PO_3H_3. Dagegen ist die Zusammensetzung der arsenigsauren Salze von derjenigen der phosphorigen Säure ganz verschieden, und die Untersuchung des Vf's. über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure, deren Resultate hier mitgetheilt werden, zeigen ganz bestimmt, dass das Molekül As_2O_3 in wässeriger Lösung eine zweibasische Säure bildet, und dass ein der phosphorigen Säure entsprechendes Hydrat, AsO_3H_3, falls ein solches existiren sollte, nur als einbasische Säure zu betrachten sei. Es wurde eine wässerige Lösung von feingepulverter amorpher arseniger Säure bereitet und erst nach Verlauf einiger Monate benutzt. Die Concentration der Lösung war $As_2O_3 + 400\,H_2O$. Es wurde diese Lösung mit einer Natronlösung vermischt und zwar in dem Verhältnisse von 1 Mol. As_2O_3 auf 1, 2, 4 und 6 Mol. NaOH. Die Natronlösung enthielt in den verschiedenen Versuchen 400, 200 und 100 Mol. Wasser für jedes Molekül Natronhydrat. Die Wärmetönung war in diesen Versuchen folgende:

a	$(As_2O_3Aq. aNaOHAq)$
1	7300c
2	13780
4	15070
6	15580 .

Aus diesen Zahlen resultirt nun erstens, dass die arsenige Säure eine schwache Säure ist, denn die Neutralisationswärme beträgt nur die Hälfte derjenigen der phosphorigen Säure (28370), der Chlorwasserstoffsäure (27480) und der Mehrzahl der untersuchten Säuren; auch eine wässerige Lösung von Kohlens., Borsäure, unterchloriger Säure oder Schwefelwasserstoff besitzt eine grössere Neutralisationswärme als die arsenige Säure. Ferner zeigen die Zahlen, dass das Molekül As_2O_3 nur 2 Mol. Natronhydrat sättigt; denn die Wärmetönung bei der Neutralisation von As_2O_3 ist

für das 1.	Mol.	NaOH	7300c	} 15580c .
für das 2.	„	„	6180	
für das 3. und 4.	„	„	2. 890	
für das 5. und 6.	„	„	2. 250	

Die starke Wärmeentwickelung hört mit dem 2. Mol. Natronhydrat auf. Ganz anders verhielt sich z. B. die phosphorige Säure; die Neutralisationswärme derselben, wenn man sie zur Vergleichung für 2 Mol. PO_3H_3 oder P_2O_3Aq berechnet, ist

für das 1.	Mol.	NaOH	14860c	} 57880c .
für das 2.	„	„	14810	
für das 3. und 4.	„	„	2.13536	
für das 5. und 6.	„	„	2. 572	

Die Wärmeentwickelung verläuft hier etwas proportional mit der Natronmenge, bis diese 4 Mol. beträgt, so dass das einfache Molekül PO_3H_3 zweibasisch ist. Ganz ähnliches Resultat haben die Neutralisationsversuche mit Baryt gegeben. Eine wässerige Lösung von arseniger Säure, As_2O_3Aq, giebt

mit einem Mol. BaO_2H_2Aq	14020c
mit zwei Mol. „	15620.

Es zeigt dieses erstens, dass das von dem Vf. nachgewiesene Gesetz, dass alle lösliche Basen mit derselben Säure ungefähr dieselbe Neutralisationswärme zeigen, auch auf die arsenige Säure Anwendung findet, denn 2 Mol. Natronhydrat geben 13780c, während 1 Mol. Barythydrat 14020 giebt; ferner, dass die Neutralisation durch 1 Mol. Barythydrat beendet ist; denn das 2. Mol. Barythydrat giebt nur eine Wärmemenge von 1600c. Es resultirt demnach, dass die arsenige Säure, As_2O_3, in wässeriger Lösung als zweibasische schwache Säure auftritt, und dass ihre Salze mit grösserem Gehalte an Basis als basische Salze zu betrachten sind. Vf. hat auch das Verhalten der arsenigen Säure gegen Chlorwasserstoffsäure untersucht; es zeigt sich, dass diese beiden Säuren in wässeriger Lösung nicht auf einander thermisch reagiren, denn die Wärmetönung von As_2O_3 auf 4 HCl in wässeriger Lösung beträgt nur 160c. (Ber. Chem. Ges. **7**. 935; vom Vf. mitgetheilt.)

4. Organische Chemie.

J. Tscherniak, Untersuchungen über die *Substitution bei nitrirten Fettkörpern*: Zur Darstellung der *Bromderivate nitrirter Fettkörper; Mono-* und *Dibromnitropropan; Monobromnitroäthan; Monobromnitromethan; Dibromnitromethan.* — Notiz über *tertiäres Nitrobutan.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 916. 962.)

H. Lagermark, Ueber die drei *isomeren Verbindungen* C_2H_4BrJ. (Ber. Chem. Ges. **7**. 907; C.-Bl. 1874. 165.)

Ad. Lieben, Ueber *Synthese von Alkoholen mittels Dichloräthers.* Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräther erhält man Aethylchloräther, und wenn dieser Körper neuerdings mit Zinkäthyl behandelt wird, entsteht zweifach äthylirter Aether. Die Reaction ist jedoch complicirt. Neben Diäthyläther entstehen u. a. Zinkäthylat und *Hexylen.* Der Diäthyläther ist sehr schwer rein zu erhalten und nur durch wiederholte Behandlung mit Zinkäthyl und mit Natrium kommt man ans Ziel. Er siedet bei 131°. Mit conc. Jodwasserstoffsäure erhitzt liefert er lediglich Jodäthyl und Jodhexyl. Das letztere wurde mittels essigsauren Silbers in Hexylacetat verwandelt, wobei zugleich Hexylen entsteht, und aus dem Hexylacetat durch Verseifung der Alkohol dargestellt. Der Siedepunkt dieses *Hexylalkohols*, der seiner Entstehung nach zweifach äthylirter Aethylalkohol ist, liegt bei 138° (uncorrigirt).

Lieben hat ferner in Gemeinschaft mit G. Janeczek die Darstellung des normalen Hexylalkoholes aus Gährungscapronsäure unternommen, nachdem er durch frühere Versuche nachgewiesen hatte, dass Gährungscapronsäure mit der normalen Säure identisch ist. Zunächst wurde durch Destillation von gährungscapronsaurem mit ameisensaurem Kalk Capronaldehyd erhalten und der Siedepunkt desselben bei 128° gefunden. Aus dem Aldehyd wurde dann Hexylalkohol dargestellt, über den bald weitere Mittheilungen folgen werden. (Wien. Akad.-Anz. 1874. 158.)

A. Oppenheim und **S. Pfaff**, Einwirkung des *Chloroforms auf Natriumessigäther.* Reiner Natriumessigäther, mit Chloroform übergossen, lieferte unter lebhaftem Aufwallen und Sieden bei der Destillation ausser überschüssigem Essigäther und Chloroform nur dreibasischen Ameisensäureäther. Das wesentliche Reactionsproduct aber liess sich durch Destillation nicht gewinnen. Die Vff. erhielten es, indem sie, ohne vorher zu destilliren, das Gemenge von Aethern mit einem Ueberschusse von Natronlauge vorsichtig so lange kochten, bis auf Zusatz von Säuren eine heraus genommene Probe kein öliges Product mehr fallen liess. Nach vollendeter Verseifung entstand mit Salzsäure darauf ein reichlicher Niederschlag gelblich gefärbter Flocken, die in viel kochendem Wasser gelöst u. mit Thierkohle entfärbt wurden. Beim Erkalten schied sich die Substanz in farblosen dünnen Nadeln aus. Dieselbe erwies sich als eine starke Säure, die nicht nur in Alkali löslich und daraus fällbar, sondern auch fähig ist, beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bariumcarbonat Kohlensäure auszutreiben und ein leicht lösliches Bariumsalz zu bilden. Dieses diente zu ihrer vollständigen Reinigung und zur Darstellung anderer Salze. Durch die Analysen und das Verhalten dieser Säure wurde festgestellt, dass ihr die Formel $C_6H_2(CH_3)(OH).(CO_2H)_2$ zukommt. Diese Formel unterscheidet sich von derjenigen der Uvitinsäure durch eine Hydroxylgruppe, welche den Platz eines Wasserstoffatomes in der letzteren einnimmt, und dieselbe ist demnach als *Oxyuvitinsäure* zu betrachten. Sie ist wie jene in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, löslicher noch in Alkohol und Aether; Schmelzpunkt unbestimmbar; gegen 290° tritt gleichzeitig Weichwerden, theilweise Sublimation, Bräunung und Kresolgeruch auf. Ihre Salze mit Alkalien sind sehr löslich und undeutlich

krystallisirt. Sie bräunen sich an der Luft. Dargestellt wurden das Kalium-, Barium-, Calcium-, Silber- und Kupfersalz. — Die Vff. knüpfen hieran Ausführungen über die Entstehung und Structur dieser Säure. (Ber. Chem. Ges 7. 929.)

O. Wallach, Ueber ein neues *schwefelhaltiges Derivat der Blausäure.* Leitet man in eine conc. Lösung von Cyankalium in Wasser (oder auch verdünntem Ammoniak) Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen hat, so setzen sich aus derselben bald gelbe Nadeln ab, deren Menge sich bei weiter fortgesetztem Einleiten des Gases erheblich vermehrt. Die beste Ausbeute an dem neuen Stoffe erhielt Vf., wenn er in einem Kolben 100—200 Grm. Cyankalium mit so viel Wasser übergoss, dass es gerade damit bedeckt wurde und nun so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis die Masse schwarz und undurchsichtig geworden war. Es sammeln sich dann am Boden des Gefässes gelbe Flocken an, die durch Filtration von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Schwefelkalium befreit werden können. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurde das Product dann weiter gereinigt. Aus den analytischen Zahlen ergiebt sich für die neue Verbindung die Formel $C_4H_5N_3S_2$ = $(4CNH + 2SH_2) - 1NH_3$, so dass man anzunehmen berechtigt ist, es habe sich zunächst die Verbindung $2CNH = SH_2$ (entsprechend der Flaveanwasserstoffsäure $2CN + SH_2$) gebildet und von dieser haben sich 2 Mol. unter Ammoniakaustritt vereinigt. Für den Verlauf der Reaction lässt sich demnach folgende Gleichung aufstellen:

$$4CNK + 5H_2S = 2K_2S + 8H_2 . NH_3 + C_4H_5N_3S_2.$$

Was die Eigenschaften des Körpers $C_4H_5N_3S_2$ betrifft, so ist er durch sein prächtiges Aussehen, das dem des Musivgoldes vollständig entspricht, ausgezeichnet, und wegen dieses Umstandes nennt ihn Vf. *Chrysean.* Das Chrysean ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und krystallisirt daraus in platten, biegsamen Nadeln; die wässrige Lösung reagirt neutral. Auch in Aether ist es löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, aus welchen es unverändert krystallisirt. Eine bemerkenswerthe Reaction giebt seine Lösung in Schwefelsäure oder Salzsäure mit Fichtenholz, welches, in diese Lösungen getaucht, sich sofort roth färbt Mit wässrigen Lösungen giebt: essigsaures Blei nach einiger Zeit einen schwachen, weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag, beim Erwärmen tritt sofort Schwärzung ein; Eisenchlorid beim Erwärmen schwarze Fällung; salpetersaures Silber einen hochrothen, sehr schnell sich schwärzenden Niederschlag; Platinchlorid (bei Zusatz von HCl) sofort eine braune Fällung. Mit gelbem Quecksilberoxyd in Berührung spaltet sich der Körper in Schwefelwasserstoff und Blausäure. Mit salpetriger Säure erhält man eine eigenthümliche roth gefärbte Verbindung, deren Natur noch nicht genau festgestellt ist. (Ber. Chem. Ges. 7. 902.)

H. E. Armstrong u. **E. W. Prevost,** Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden *Nitrophenols gegen Brom und Chlor.* (Ber. Chem. 7. 922.)

H. E. Armstrong u. **J. D. Brown,** Ueber das Verhalten des 45° schmelzenden *Nitrophenols gegen Schwefelsäure.* (Ber. Chem. Ges. 7. 923.)

H. E. Armstrong u. **J. D. Brown,** Ueber die *Zersetzung des Dichlornitrophenols* (Schmelzp. 125°) beim Erwärmen. (Ber. Chem. Ges. 7. 926.)

A. Arzruni, Optische Untersuchung des *Terpentinölhydrates.* (Pogg. Ann. **152.** 282.)

F. Fittica, Ueber eine fünfte *Oxytoluylsäure.* (Ber. Chem. Ges. 7. 927.)

H. E. Armstrong, Ueber die *Stellung der Sulphogruppe in der Phenolparasulphonsäure.* (Ber. Chem. Ges. 7. 925.)

Ad. Baeyer u. **H. Caro,** Ueber die Einwirkung der *salpetrigen Säure auf Dimethylanilin* und über *Nitrosophenol.* 2. Mitthlg. (vgl. C.-Bl. 1874. 435.) Zur Darstellung des salzs. Nitrosodimethylanilins bringt man zweckmässig 50 Thle. Dimethylanilin, 100 conc. Salzsäure und 750 Thle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure mit 2 Vol. Alkohol zusammen, kühlt stark mit Eis ab und setzt dann 100 Thle. salpetrigs. Amyl hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt die Menge derselben nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Luftpumpenfilter und wäscht mit Aetheralkohol aus. Man erhält so ohne Weiteres, und zwar so gut wie quantitativ, reines salzsaures Nitrosodimethylanilin in Gestalt kleiner, schwefelgelber Nadeln. Es schmilzt bei 177° und scheint sich dabei zu zersetzen. Rührt man die salzsaure Base mit Wasser an und setzt kohlensaures Kali hinzu, so scheidet sich die reine Base in grünen Blättern ab. Zur Isolirung derselben extrahirt man mit Aether und verdunstet diesen, das Nitrosodimethylanilin bleibt dann in grossen, grünen Blättern zurück, die bei 92° schmelzen und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind. Die anderen Salze lassen sich mit der freien Base sehr leicht bereiten. Hieran knüpfen die Vff. eine genauere Beschreibung der Darstellung des Nitrophenols (a. a. O.). Das letztere krystallisirt rhombisch, schmilzt nicht unzersetzt; zwischen 120 und 130° zersetzt es sich plötzlich unter schwacher Verpuffung. In Wasser ist es ziemlich, in verdünnter Natronlauge leicht löslich, aus letzterer fällen Säuren das Nitrophenol als hellbräunlichen Niederschlag, conc Natronlauge dagegen das Natronsalz in rothbraunen Nadeln. Durch Oxydation (Salpetersäure, Ferridcyankalium) geht das Nitrosophenol in *Isonitrophenol*, durch Reduction (Zinn und Salzsäure) in *Amidophenol*

über. Mit Phenol und wenig conc. Schwefelsäure färbt es sich schön dunkel kirschroth und giebt dann, mit Wasser und Kalilauge versetzt, eine prachtvoll blaue Flüssigkeit (Liebermann'sche Reaction). Direct aus Phenol wird das Nitrosophenol in folgender Weise erhalten. 5 Thle. Phenol und 20 Thle. salpetrigsaures Kali werden in 1000 Thln. Wasser gelöst, mit Eiswasser möglichst abgekühlt und mit 10—12 Thln. mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnter gewöhnlicher Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12—16stündigem Stehen filtrirt man die braune Flüssigkeit von einer geringen Menge ausgeschiedener Harztröpfchen ab und extrahirt mit Aether. Die dunkelgrüngelbe ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reichliche Mengen von Nitrosophenol. Würde man den Aether abdestilliren, so könnte noch unzersetzt vorhandenes Phenol und vom Aether aufgenommene salpetrige Säure zersetzend einwirken, und dies ist offenbar auch der Grund gewesen, weshalb frühere Versuche verschiedener Experimentatoren kein Resultat gegeben haben. Es wurde daher der ätherische Auszug mit conc. Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rothbraune Nadeln enthaltende Masse auf Thonplatten gebracht und darauf gelassen, bis alle Flüssigkeit eingesaugt war. Etwa vorhandenes Phenol, salpetrige Säure und Salpetersäure werden auf diese Weise entfernt, und es hinterbleibt beinahe reines Nitrosophenolnatrium. Das Natronsalz wird darauf in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure das Nitrosophenol ausgefällt und etwas ausgewaschen. Der Niederschlag wird in heissem Wasser schnell gelöst, die Flüssigkeit abfiltrirt, erkaltet und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren desselben hinterbleibt eine reichliche Menge von reinem Nitrosophenol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 963.)

C. Wurster u. **E. Nölting**, *Resorcin aus Dinitrobenzol.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 904.)

W. Weith u. **B. Schroeder**, Ueber *diphenylirtes Guanidin.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 937.)

A. A. Hofmann, über *Diphenylguanidin.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 947.)

A. Arzruni, Krystallographische und optische Untersuchung von *Phenylharnstoff*, *Amylsulphoharnstoff* und *Melanilin.* (Pogg. Ann. **152**. 284.)

Hlasiwetz theilt als Nachtrag zur Untersuchung **Weidel's** über das *Cinchonin* (C.-Bl. 1874. 357) mit, dass derselbe ausser den vier schon beschriebenen Zersetzungsproducten noch ein fünftes aufgefunden habe, welches durch seine eigenthümlichen Verhältnisse der Entdeckung leicht entgehen konnte. Es ist eine Verbindung von der Formel $C_8H_9NO_2$, welche schwer im isolirten Zustande zu erhalten ist, aber eine Reihe von Verbindungen liefert (mit Salzsäure, Platinchlorid, Salpetersäure etc.), welche ganz gut krystallisiren u. ihre Formel festzustellen gestatten. Charakteristisch ist für dieselbe, dass sie mit grösster Leichtigkeit eine Fehling'sche Kupferlösung reducirt und es scheint kein Zweifel zu sein, dass hier dieselbe Substanz vorliegt, die schon Caventon und Wilm (C.-Bl. 1869. 673) durch die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Cinchonin erhalten hatten, aber nicht rein darzustellen vermochten. Mit der Auffindung auch dieser Verbindung scheint eine Stütze der Ansicht gegeben, welche Weidel in seiner früheren Abhandlung über die Constitution des Cinchonins durch die Formel $\begin{matrix} CH_2 - CH - C_8H_9N \\ | \quad\quad | \quad O< \\ CH_2 - CH - C_8H_9N \end{matrix}$ ausdrückt. (Wien. A.-Anz. 1874. 162.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Hüfner, Ueber *ungeformte Fermente* u. ihre Wirkungen. In einer ersten Abhandlung über diesen Gegenstand, welche im Jahre 1872 erschien, beschrieb Vf. nach einer kurzen historischen Einleitung zunächst die Darstellung eines wirksamen Fermentpulvers aus Pankreas und gab dann einige Bemerkungen über die Verbreitung Fibrin verdauender Fermente, sowie ihre muthmassliche Abstammung. (J. prakt. Chem. [N. F.] **5**. 372.) In der vorliegenden zweiten Abhandlung bespricht Vf. den bei der allmäligen *Zersetzung des Fibrins durch Pankreasferment gleichzeitig stattfindenden Oxydationsprocess.* Der Umstand, dass die Darmgase neben Kohlensäure auch Sumpfgas und Wasserstoffgas, also neben einem Producte vollkommener Oxydation zugleich unzweifelhafte Producte von Reductionsprocessen enthalten, findet vielleicht seine Erklärung darin, dass beide Arten von Gasen ihre Entstehung nicht ein und demselben, sondern verschiedenen nebeneinander laufenden Processen verdanken. Vf. hatte sich zuvörderst die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welches die gasförmigen Producte der reinen Pankreasverdauung sind. Er hat zu diesem Zwecke einen Apparat construirt, welcher gestattet, Fibrin, in geigneter Weise präparirt, mit Pankreasextract so in Berührung zu bringen, dass dabei die Concurrenz von Fermentkeimen aus der Luft vollkommen ausgeschlossen und die Luft, falls solche überhaupt mit dem Versuchsobjecte in Berührung kam, vorher durch Berührung mit Schwefelsäure und Ausglühen vollständig desinficirt war. Es zeigte sich indess unter Anwendung von frischem Ferment, dass bald Fäulniss unter Entwickelung zahlreicher Bacterien und übelriechender Gase eintrat, wodurch sich die schon von Anderen gemachte Beobachtung bestätigt, dass das Innere der Pankreasdrüse bisweilen schon im lebenden Thierleibe mit den Keimen fremdartiger Organismen oder mit diesen selbst inficirt ist. Vf. wandte deshalb an Stelle

der frischen Drüse das in der vorigen Abhandlung beschriebene amorphe Fermentpulver an und gelangte so zu durchaus befriedigenden Resultaten. Das Fibrin wurde mit Hülfe des erwähnten Apparates mit dem Fermentpulver und ausgekochtem (desinficirtem) Wasser in einem vorher luftleer gemachteu Ballon zusammengebracht, der Ballon durch Zuschmelzen geschlossen, ohne dass Luft eintreten konnte, und das Ganze 2 bis 14 Tage sich selbst überlassen. In allen Fällen entwickelten sich bemerkenswerthe Mengen von Gas. Mikroskopische Organismen wurden niemals beobachtet. Das Fibrin war bis auf einen unverdauten krümlichen Rest gelöst, die überstehende Flüssigkeit weingelb gefärbt, aber ziemlich klar und geruchlos. Sie hinterliess nach dem Eindampfen neben einem leimartig riechenden, syrupösen Rückstande Leucin und Tyrosin. Die entwickelten Gase hatten je nach der Versuchsdauer eine verschiedenartige Zusammensetzung. Sauerstoff war entweder nur spurenweise oder gar nicht darin, dagegen fanden sich Kohlensäure und Stickstoff in wechselnden Verhältnissen (bei 4 bis 5tägiger Dauer zwischen 1,5 und 6,5 Kohlensäure und 93,5 und 98,1 Stickstoff; bei 10 bis 12tägiger Dauer 37,8 bis 58,5 Kohlensäure und 41,5 bis 62,1 Stickstoff). Es ergiebt sich also hieraus, dass während der Fibrinververdauung durch reines Pankreasferment, d. h. ohne Mithülfe mikroskopischer Organismen, Kohlensäure erzeugt wird; ebenso aber auch, dass während des ganzen Versuches von irgend einer der in Lösung befindlichen Substanzen Sauerstoff chemisch gebunden wird. Um nun zu untersuchen, woher der Sauerstoff stamme, wurde der Kolben mit reiner Fermentlösung beschickt, welche Tage lang mit atmosphärischer (desinficirter) Luft in Berührung gestanden hatte, und unmittelbar darauf zugeschmolzen, ohne dass atmosphärische Luft hineindringen konnte. Hierauf wurde derselbe mittels einer nach dem Sprengel'schen Princip construirten, aber in passender Weise modificirten Quecksilberpumpe evacuirt und die extrahirten Gase untersucht. Man erhielt bei 2 Versuchen 16,99—17,55 Sauerstoff und 82,45—83,01 Stickstoff. Bei einem dritten Versuche liess man den mit Fermentlösung beschickten und zugeschmolzenen Kolben 2 Wochen lang stehen, und die Analyse des extrahirten Gases ergab in diesem Falle 5,67 Sauerstoff und 94,33 Stickstoff. Endlich war noch ein anderer Versuch folgendermassen ausgeführt worden. Fibrin war mit reiner Fermentlösung, wie bei den zuerst beschriebenen Versuchen, in den Kolben gebracht, dieser dann sogleich mit der Saugpumpe evacuirt u. sich selbst überlassen worden. Die Analyse der nach der Verdauung extrahirten Gase ergab 85,43 Kohlensäure und 14,57 Stickstoff. Bei den letzten Versuchen war die Mitwirkung alles von den Flüssigkeiten etwa physikalisch absorbirten Sauerstoffes ausgeschlossen. Der zuletzt beschriebene Versuch zeigt, dass auch in diesem Falle noch Kohlensäureentwickelung eintritt, während der vorletzte (mit reiner Fermentlösung ausgeführte) das Resultat lieferte, dass die Fermentlösung für sich allein schon Sauerstoff bindet und zwar so fest, dass er nicht wieder ausgepumpt werden kann; ferner, dass auch in diesem Falle noch Sauerstoff erzeugt wird, jedoch ohne gleichzeitig auftretende Kohlensäureentwickelung. Endlich ergiebt der letzte Versuch, bei welchem aller auspumpbare, nicht chemisch gebundene Sauerstoff entfernt war, dennoch eine Kohlensäureentwickelung. Es liegt daher in der That nahe zu vermuthen, dass erst während der Berührung des Fibrins mit dem sauerstoffbeladenen Ferment, während der Reaction der beiden aufeinander, Kohlensäure gebildet werde. Welches der beiden aber, ob das Fibrinmolekül oder das des Fermentes die Kohlensäure ausgiebt, bleibt vor der Hand ungewiss. Ohne sich für jetzt in weitergehende Betrachtungen einzulassen, hebt Vf. als die Hauptresultate dieser Versuche Folgendes hervor: 1. dass es in der That möglich ist, ungeformte Fermente unbehelligt durch lebendige niedere Organismen wirken zu lassen, und 2. dass, wenn nicht sämmtliche, so doch ein grosser Theil der im Darme höherer Thiere auftretenden Kohlensäure anderen Ursprunges ist, d. h. einem anderen Processe seinen Ursprung verdankt, als die brennbaren Gase Wasserstoff und Sumpfgas. (J. pract. Chem. [N. F.] **10**. 1.)

Zöller, Ueber *Ernährung und Stoffbildung der Pilze*. Vf. knüpft seine Mittheilung an die von ihm früher unternommenen Versuche (Sitzber. d. Erlanger med. phys. Soc. 1871. 17; Hennebergs Journ. 1871. 284), welche das Verhalten der organischen Säuren der chlorophyllfreien Zelle (Pilzspore) gegenüber aufklären sollten. Diese Versuche hatten ergeben, dass minimale Mengen von Pilzsporen, welchen in einer wässerigen Lösung neben den Aschenbestandtheilen und Ammoniak als einzige Kohlenstoffquelle organische Säuren (Essigsäure, Aepfelsäure) dargeboten waren, sich zu einer ansehnlichen Pilzmasse entwickelten und hierbei, unter Verminderung der organischen Säuren, die Endproducte des pflanzlichen Stoffwechsels: Eiweissstoffe, lösliche (Fehling'sche Flüssigkeit reducirende) u. unlösliche Kohlenhydrate, sowie erheblich Fett gebildet hatten. In der Aepfelsäure-Nährstofflösung war nach Unterbrechung der Pilzvegetation Asparagin nachweisbar. Die neuen Versuche waren mit einer Nährstofflösung angestellt, welche 6,4 Grm. Salze in einem Liter Wasser enthielt; die Salze waren Ammoniumphosphat, Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Calciumacetat, nebst etwas Calciumsulphat. Auch in diesen Versuchen entwickelten sich die Pilzsporen zuerst zu kleinen weissen Rasen, um später zu einer zusammenhängenden Decke und zahlreichen in der Flüssigkeit schwimmenden Flocken sich auszubilden. Nach 36tägiger Vegetation (durchschnittlich Temperatur 20° C.) wurden

2,107 Grm. Pilz-Trockensubstanz mit 5,16 p. c. Asche aus einem Lit. Nährflüssigkeit erhalten. Bei der Analyse der rückständigen Nährflüssigkeit zeigten sich nur unbedeutende Aenderungen im Gehalte an Phosphorsäure, Alkalien und alkalischen Erden, und auch die Ammoniakmenge hatte sich nicht sehr erheblich vermindert. Dagegen war der ganze Essigsäuregehalt der Lösung verschwunden. Wenn man von äusserst geringen Mengen flüchtiger, höchst unangenehm riechender Säuren* absieht, so fand sich statt der Essigs. nur Kohlensäure in der rückständigen Nährflüssigkeit. Letztere reagirte stark und bleibend alkalisch, sie zeigte nur noch Spuren von Phosphorsäure und brauste mit Säuren auf; die Wandungen des Vegetationsgefässes waren dicht mit Calciumcarbonat überzogen. Die vorhandene Kohlensäure rührte von der Essigsäure her, denn es war Sorge getragen, dass nur vollkommen von ihrer Kohlensäure befreite Luft in das Vegetationsgefäss treten konnte.

Hinsichtlich der qualitativen Aenderung der Nährflüssigkeit ist anzuführen, dass die Reaction der letzteren innerhalb der ersten zwölf Tage sich nicht geändert hatte und erst am zwanzigsten Tage eine schwach alkalische Beschaffenheit und an den Wandungen des Gefässes ein Anflug von Calciumcarbonat sich bemerklich machte. Nach dieser Zeit nahm die alkalische Reaction unter Ammoniakentwickelung bedeutend zu, es erfolgte ein starker Absatz von Calciumphosphat und die Wandungen des Vegetationsgefässes überzogen sich dicht mit Calciumcarbonat.

Die Ermittelung der Elementarzusammensetzung bezog sich auf Pilze, welche eine verschieden lange Zeit vegetirt hatten. Es konnte hierbei constatirt werden, dass die Pilze in der ersten Zeit ihres Wachsthumes relativ an Kohlenstoff ärmer und an Stickstoff reicher sind, mit dem fortschreitenden Wachsthume sich dieses Verhältniss jedoch ändert. 100 Thle. Pilztrockensubstanz enthielten:

	I. Nach 12 tägiger Vegetation**	II. Nach 24 tägiger Vegetation	III. Nach 36 tägiger Vegetation
Kohlenstoff	16,11	24,26	38,91
Wasserstoff	5,01	4,83	6,60
Stickstoff	2,40	3,25	4,80

Der Stickstoff verhält sich demnach zum Kohlenstoffe wie

I.	II.	III.
1:6,7	1:7,5	1:8,0.

Fasst man die Resultate der Versuche zusammen, so ergiebt sich:

1. Die chlorophyllose Zelle (Pilzspore) hat die Fähigkeit, aus organischen Säuren (Essigsäure) im Vereine mit Ammoniak und den Aschenbestandtheilen der Gewächse die höheren Pflanzenstoffe: Eiweisskörper, Fett, Kohlenhydrate, zu bilden.

2. Bei dieser Bildung verschwindet die organische Säure vollständig; ihr Kohlenstoff findet sich zum Theil in organischer Form in der Pflanze, zum Theil als Kohlensäure in der rückständigen Nährflüssigkeit.

Um 0,82 Grm. Kohlenstoff zu assimiliren, mussten in der Nährflüssigkeit den Pilzen 3,608 Grm. Essigsäure mit 1,44 Grm. Kohlenstoff dargeboten sein; 0,62 Grm. Kohlenstoff nahmen hierbei die Form der Kohlensäure an. Ob die Umbildung der Essigsäure durch Oxydation und Spaltung gleichzeitig, oder durch Spaltungsvorgänge allein statt hatte, bleibt unentschieden, so wahrscheinlich auch die erstere Annahme ist.

4. Die Zusammensetzung der Pilze ändert sich mit der Dauer ihrer Wachsthumszeit; die Pilze von langer Vegetationszeit enthalten relativ mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff als die Pilze von kürzerer Vegetationszeit. (Wien. Akad.-Anz. 1874. 142.)

Zöller, Ueber die *Zusammensetzung fossiler Eier* und verschiedener im *Guano gefundener Concretionen.* Vf. hebt hervor, wie nothwendig es ist, die Spaltungsproducte kennen zu lernen, welche die Eiweisskörper unter verschiedenen Umständen liefern, denn nur auf diese Weise dürfte es gelingen, die Constitution solcher complicirten Verbindungen zu ergründen und ihre Synthese zu ermöglichen. Jedenfalls ist es bemerkenswerth, dass bis jetzt das Eiweissmolekül auch durch sehr verschiedene Zersetzungsweisen nahezu die gleichen Derivate geliefert hat, und dass die Pflanze befähigt ist, jeden einzelnen der stickstoffhaltigen Eiweissabkömmlinge selbst wieder in Eiweiss überzuführen. Dieses aber zusammengehalten mit der Thatsache, dass aus Ammoniak und den Pflanzensäuren sich in der

---

*Durch Destillation der Nährflüssigkeit mit Schwefelsäure; aus einem Liter wurden 0,032 Natriumverbindung der betreffenden Säuren erhalten.

**Leider war die zu Gebote stehende Pilzmenge (I) so gering, dass die abnorme Zusammensetzung nicht durch eine zweite Analyse controlirt werden konnte.

Pflanzenzelle gleichfalls die Proteïnsubstanzen erzeugen, und ferner mit dem eigenthümlichen Verhalten der in den Pflanzensäften gelösten stickstoffhaltigen Bestandtheile, welche sich beim Kochen wie neutrale Ammoniaksalze zeigen, gewinnt die Liebig'sche Ansicht von der allmäligen Heranbildung der Eiweisstoffe in dem vegetabilischen Organismus aus organischen Säuren und Ammoniak eine nicht geringe Wahrscheinlichkeit. — Die vorgelegte Untersuchung betrifft übrigens nicht die Spaltung reiner Eiweissstoffe, sondern die Umsetzung der Eisubstanz, beziehungsweise die Zusammensetzung zweier fossilen, im Guano gefundenen Vogeleier. Sie waren von Capt. Stricker aus Bremen im Guano der Chincha-Inseln (Peru) gesammelt worden, und bis auf die zersprungenen Schalen, welche übrigens die Eisubstanz völlig umschlossen, unverletzt. Zusammengenommen wogen die zwei Eier = 275,3 Grm. Mit Eisubstanz waren sie beinahe erfüllt, nur in der Mitte zeigten sie Höhlungen; die Masse war homogen, blättrig-krystallinisch, die einzelnen Blättchen glimmerähnlich, gelblich, metallisch glänzend; sie löste sich zum grössten Theile in Wasser; die Lösung reagirte schwach sauer und setzte eingedampft reichliche Krystallisationen ab. In Aether war die Eisubstanz nur in sehr geringer Menge löslich, ebenso in absolutem Alkohol; dagegen zeigte verdünnter Alkohol ein bedeutendes Lösungsvermögen. Die alkoholischen Auszüge reagirten sämmtlich sauer, die aus ihnen krystallisirten Salze jedoch neutral. Auch der Aetherauszug besass eine saure Reaction; dieselbe rührte von Phosphorsäure her; durch Auswaschen des bei 100° getrockneten Aetherauszuges mit Wasser konnten (für 100 Thle. lufttrockene Eisubstanz) 0,045 Phosphorsäure erhalten werden. Der gewaschene und wieder getrocknete Aetherextract betrug 0,287 p. c. der lufttrockenen Substanz und bestand aus Cholesterin. Merkwürdigerweise waren weder Glycerin noch die höheren Glieder der Fettsäurereihe vorhanden. Die freie Phosphorsäure des Aetherauszuges rührte offenbar von dem zersetzten Lecithin der Eisubstanz her, und nichts scheint gewisser, als dass die theilweise Umwandlung des Calciumcarbonates der Eischale in Calciumphosphat von der Phosphorsäure der Eisubstanz herrührt. Im Uebrigen enthielt die Eimasse alle die Derivate, welche sich überhaupt bei der Zersetzung der Eiweisskörper bilden. Es konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden: Leucin und Tyrosin (dieses überwiegend); ferner: Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Benzoësäure und Asparaginsäure. Von den organischen Säuren war die Oxalsäure in überwiegender Menge vorhanden; aber auch Benzoësäure konnte rein dargestellt werden und ebenso die Kupferverbindung der Asparaginsäure. In dem alkoholischen Auszuge war eine die alkalische Kupferlösung reducirende Substanz vorhanden. Harnstoff und Harnsäure, so sorgfältig auch auf sie geprüft wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Der Stickstoffgehalt der Eisubstanz war ein hoher; er betrug in der lufttrockenen Substanz (14,4 p. c. Wasser!) 9,45 p. c.; davon waren 8,12 Thle. in Ammoniak verwandelt. Bezüglich der anorganischen Bestandtheile war neben reichlich Kali (14,9 p. c.) noch eine grosse Menge Schwefelsäure (16,08 p. c.) vorhanden. Diese Menge ist sehr auffällig; sie entspricht 6,4 Schwefel und steht daher in einem ganz abnormen Verhältnisse zum vorhandenen Stickstoffe 9,45 p. c. In der That scheint beim Umsatz der Eiweisskörper eine gewisse Menge ihres Stickstoffes verloren gegangen zu sein, um so mehr, da Payen im ganzen Ei (trocken) 8,6 p. c Stickstoff fand, aber nur 5,29 p. c. Asche, während die Aschenmenge in der untersuchten Eimasse nahezu 33,97 p. c. betrug.

Aus der mitgetheilten Untersuchung ergiebt sich aber:

1. Bei Selbstzersetzung der Eier, unter Mitbetheiligung des Sauerstoffes, treten die Producte auf, die sich bei der Eiweissspaltung überhaupt bilden. Harnstoff und Harnsäure konnten jedoch nicht aufgefunden werden.

2. Der Fettgehalt der Eisubstanz war vollkommen zerstört und nur kohlenstoffärmere Glieder der Fettsäurereihe waren vorhanden.

3. Der Stickstoffgehalt hatte bis auf einen kleinen Bruchtheil die Form von Ammoniak angenommen.

4. Der hohe Schwefelsäuregehalt lässt sich nur durch die Zersetzung eines Theiles des Ei-Proteïns unter Freiwerden von Stickstoff erklären.

5. Die Umwandlung des Calciumcarbonates der Eischale in Phosphat geschah durch die Phosphorsäure der Eisubstanz.

Ausser den fossilen Eiern wurden noch Concretionen untersucht, welche Stricker gleichfalls im Guano fand. Dieselben stellten zum Theil leicht zerreibliche Knollen, aus weissen Krystallnadeln bestehend, zum Theil derbe krystallinische Massen dar. In beiden Fällen zeigten sich die Concretionen ausschliesslich aus Kaliumsulphat und Ammoniumsulphat zusammengesetzt; Chlorverbindungen etc. konnten nicht einmal qualitativ nachgewiesen werden. Bekanntlich hat H. Rose schon vor geraumer Zeit unter dem Namen „fossile Eier" solche Concretionen untersucht und sie aus 2 Aeq. schwefelsaurem Kali und 1 Aeq. schwefelsaurem Ammoniak bestehend gefunden. Neuerdings hat sie auch F. Wibel analysirt und sie als Guanovulit, als ein Mineral des Guano aufgeführt. Die Entstehung dieses Minerals glaubt Wibel auf einen Diffusionsaustausch zwischen Guanobestandtheilen und Bestandtheilen von Eiern zurückführen zu sollen. Die von Stricker gefundenen

Knollen hatten im Gegensatz zu den von Rose und Wibel untersuchten keine constante Zusammensetzung: eine Probe der dichten Masse ergab 86,6 p. c. Kaliumsulphat und 13,43 Ammoniumsulphat, eine solche der leicht zerreiblichen Masse enthielt 39,04 Kaliumsulphat und 63.14 Ammoniumsulphat. Ob die untersuchten Concretionen durch Zersetzung von Eiern, welche im Guano zu Grunde gingen, entstanden sind, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. (Wien. Akad.-Anz. 1874. 153.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

P. Groth, Ueber die Krystallform und die thermo-elektrischen Eigenschaften des *Speiskobaltes*. (Pogg. Ann. **152**. 249.)

C. Hintze, Ueber die chemische Zusammensetzung des *Leadhillits*. Dieselbe ist nicht, wie bisher angenommen wurde, $PbSO_4 + 3PbCO_3$, sondern $2PbSO_4 + 4PbCO_3 + PbO + 2H_2O$. Ferner ergab sich, dass der als neues Mineral von Lasperres aufgestellte Maxit (C.-Bl. 1872. 505) identisch mit dem Leadhillit ist. (Pogg. Ann. **152**. 276.)

A. Arzruni, Ueber eine *Zwillingsverwachsung des Willemits*. (Pogg. Aon. **152**. 281.)

C. Bischof, Neues *Kaolinvorkommen* bei Göppersdorf (Kreis Strehlen in Schlesien), dessen pyrometrisches Verhalten nebst chemischer Analyse des rohen wie geschlämmten Materiales. Die Fundstätte dieses Rohkaolins befindet sich auf dem Rittergute Göppersdorf, nordwestlich von Rummelsberg, in einer Entfernung von ¼ Meile von der Haltestelle Steinkirche der Breslau-Mittelwalder Eisenbahn. In südlicher Richtung grenzt das Thonlager unmittelbar an Granit, der sehr feinkörnig und fest ist und eine plattenförmige Lagerung zeigt. Der Flächenraum, auf welchem das Vorkommen bis jetzt nachgewiesen wurde, beträgt ca. 25 Meter-Morgen. Das Lager ist von einer ½ bis 2 Fuss (157 bis 628 Mmtr.) starken thonigen, fruchtbaren Ackererde bedeckt. Die Mächtigkeit wurde noch nicht genau festgestellt, ist aber eine bedeutende, da bei stattgefundenen Bohrversuchen bis zur Tiefe von 50 Fuss (15,7 Mtr.) das Thonlager noch nicht durchstossen war. Mit Bezug auf den unten gefundenen sehr geringen Kalkgehalt dürfte es nicht uninteressant sein, dass etwa 1000 Fuss (314 Mtr.) südöstlich von dem Kaolin Marmor sich findet, der gleichfalls zu Göppersdorf gehörig in zwei Oefen gebrannt wird.

Der Kaolin bildet eine theils klumpige, theils zu Erde zerfallene Masse mit einem Stiche ins Graue. Gelbe Färbungen sind nur selten zu bemerken. Fühlt sich körnig an und färbt ab. Glimmerblättchen treten häufig auf, sowie einzelne organische Reste, Wurzeln etc. u. Pflanzenfasern. Zerreibt sich leicht und dabei bedeutend knirschend. Zerdrückt man das Material, so wird neben feinem Mehle ein klarer körniger Quarzsand bis zu 1 Mmtr. Dicke gefunden. Durch ein feines Messingsieb ist letzterer von dem Thonmehle ohne Weiteres abzusondern. Aus ca. 5 Pfd. Material eine Durchschnittsprobe sorgfältig dargestellt, giebt ein fast rein weisses Pulver mit einem schwachen Stiche in's Graue, aber ohne irgend welche gelbliche Färbung. Conc. Salzsäure längere Zeit damit digerirt zieht nur sehr wenig Eisen, merklich Kalk und sehr wenig Magnesia aus. Das Bindevermögen ist = 3, d. h. ein geringes Wird das Durchschnittspulver geschlämmt*, so gehen 42,6 p. c Thon über, welcher sehr zart, graulichweiss und fast glimmerfrei ist, und es bleibt ein Rückstand von 57,4 p. c. eines hellgrauen, sehr reichlich funkelnden, meist feinen Staubsandes.

Eine Probe des bezeichneten Durchschnittspulvers bis zur controlirten Platin-Schmelzhitze erhitzt ist unter völliger Erhaltung der Form aussen nicht glänzend (es zeigen sich nur glänzende Pünktchen), und innen körnig mit glänzenden Punkten; ist weiss und fast fleckenlos. Wird der geschlämmte Thon heftig geglüht, so bleibt die Form vollkommen erhalten, aussen nicht irgendwie glänzend und innen dicht porcellanartig; ist weiss mit einem Stiche in's Graue. Die grössere Schmelzbarkeit des geschlämmten Kaolins gegenüber dem rohen ist deutlich zu erkennen und verhält sich ersterer mit dem besten geschlämmten Zettlitzer Normalkaolin pyrometrisch völlig gleich. Wird der obige Schlämmrückstand auch so stark geglüht, so bildet sich eine rein weisse körnige Masse, deren Körper durch einen leisen Schmelz fest verkittet sind.

Die nach folgender Analyse berechnete chemische Zusammensetzung giebt:

Rohkaolin.	Derselbe geschlämmt.
$6{,}54\ (Al_2O_3, 3{,}72\ SiO_3) + RO$	$11{,}38\ (Al_2O_3, 1{,}44\ SiO_3) + RO$
und Feuerfestigkeitsquotient	
= 1,76	= 7,90.

* Das Schlämmen wurde in einfacher Weise vorgenommen durch starkes Aufrühren des in einem 14 Cmtr. hohen und 10 Cmtr. weiten Becherglases mit Wasser übergossenen Rohkaolins und Stehenlassen: das erste Mal 4 Minuten, dann 3 und später 2 Min. und so lange fortgesetztem Abgiessen, als noch eine merkliche Trübung sich zeigte.

In 100 Theilen des bei 110° getrockneten Materiales wurde gefunden:

	Rohkaolin.	Derselbe geschlämmt.
Thonerde	21,35	37,67
Kieselsäure chem. gebunden	20,44	36,46
als Sand	49,00 69,44	10,90 47,36
Magnesia	sehr wenig	sehr wenig
Kalk	0,23	0,17
Eisenoxyd	0,61	0,67
Kali	0,84	0,91
Natron	0,68	0,68
Glühverlust	7,08	12,82
	100,23	100,28

Der in Rede stehende weisse, abfärbende und bereits dem äusseren Habitus nach sich als Rohkaolin erweisende Thon ist gemäss seiner chemischen Zusammensetzung den eigentlichen Kaolinen primärer Lagerstätte und pyrometrisch den bestbekannten darunter gleich zu setzen. Derselbe ist charakterisirt durch den hervorragenden Thonerdegehalt des Schlämmproductes, welcher mit dem früher untersuchten aus demselben Kreise, von einem anderen etwa 1½ Meilen entfernten Punkte stammenden Kaolin fast völlig übereinstimmt. Er enthält im Ganzen wenig Flussmittel und zeichnet sich durch einen verhältnissmässig unbedeutenden Eisengehalt aus. Unter bekannten Kaolinen übertrifft er den von Pilsen u. sehr bedeutend den von Halle und den aus Algier, welches Resultat die berechneten bezüglichen Feuerfestigkeitsquotienten ganz evident nachweisen.

Vergleicht man die gefundenen Feuerfestigkeitsquotienten für den Rohkaolin im Gegensatze zu dem geschlämmten, so macht sich zu Ungunsten des ersteren ein weit bedeutenderer Abstand geltend als die pyrometrischen Bestimmungen ergeben. Diese Differenz erklärt sich einfach aus dem sehr beträchtlichen körnigen Sandgehalte (49 p. c.) des Rohmateriales. Damit diese Sandmenge zur vollen Wirkung gelange, wäre es erforderlich, denselben vorher auf das allerfeinste zu zerreiben, und käme alsdann eine länger andauernde völlige Prüfungshitze hinzu, so würde das pyrometrische und analytische Resultat übereinstimmen, d. h. die Beobachtung im Feuer fiele stricte zusammen mit dem berechneten Feuerfestigkeitsquotienten. Umgekehrt zeigt die Analyse recht evident die ausserordentliche pyrometrische Verbesserung durch das Schlämmen in der damit erzielten sehr grossen Vermehrung der Thonerdemenge, während die Menge der Flussmittel fast völlig constant geblieben ist. Während in dem Rohkaolin 6,54 Thle. Thonerde, kommen in dem geschlämmten Materiale 11,38 Thonerde auf 1 Thl. Flussmittel, und andererseits kommen auf gleichviel Flussmittel 24,33 Kieselsäure und hier nur 16,39 Kieselsäure. (Pol. J. **213**. 60.)

Credner, *Schwedische Silurgeschiebe* bei Leipzig und Antimonglanz bei Rosswein in Sachsen. Vor dem Zeitzer Thore in Leipzig fand E. Dathe bisher noch nicht bekannte Silurgeschiebe im Diluvium, welche ohne Zweifel von Gothland stammen. — Beim Baue der Hainichen-Rossweiner Eisenbahn fand man an der Westseite des Eichberges, ¼ Stde. von Niederstriegis, unfern Rosswein, einen Antimonglanzgang im Granulit, welcher fast reines Schwefelantimon mit 70,05 p. c. Antimon enthält. Der Gang ist 0,3—05 Mtr. mächtig. (Sitzungsb. d. Leipz. naturf. Ges. 1874; B.- u. Hüttenm.-Ztg. **33**. 276.)

7. Analytische Chemie.

A. Mebus, *Analyse von Gemengen von Mono- und Dicarbonaten der Alkalien.* Die zur Bestimmung des Mono- und Dicarbonates in Gemengen derselben (z. B. im zweifach kohlens. Natron des Handels) angewendeten Methoden basiren auf einer directen Titrirung des gesammten Alkalis und einer Bestimmung der gesammten Kohlensäure oder der halben Kohlensäure des Dicarbonates. Die Bestimmung der gesammten Kohlensäure wird entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch ausgeführt, und zwar in letzterem Falle durch Fällung der Lösung mit Ammoniak und Chlorbarium oder Chlorcalcium und Titrirung des ausgewaschenen Niederschlages mit Normal-Salpetersäure Sowohl die gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure in einem Kohlensäureapparate als das Auswaschen eines Filters bei Vermeidung des Luftzutrittes sind zeitraubende und umständliche Operationen. Die beste der angewendeten Methoden besteht in dem Ausfällen der gesammten Kohlens. mit titrirtem Aetzbaryt und Zurücktitrirung des überschüssigen Baryts und des entstandenen kaustischen Alkalis in einem abfiltrirten aliquoten Theile der Flüssigkeit mit Säure. Die Differenz, der Verlust an Alkali entspricht dem zweiten Aequivalente der Kohlensäure im Dicarbonate. Die Methode hat den Uebelstand, dass man grosse Mengen von Titrirflüssigkeit zuzusetzen und wieder zurück zu titriren hat. Ausserdem erhält man die Quan-

tität des Monocarbonates als Differenz und deshalb um so fehlerhafter, je grösser die Menge des Dicarbonates wird. Gewöhnlich aber ist gerade die genaue Bestimmung kleiner Verunreinigungen von Dicarbonaten durch Monocarbonate Hauptzweck der ganzen Analyse.

In der folgenden Methode tritt an Stelle der Bestimmung der gesammten Kohlensäure oder der halben Kohlensäure des Dicarbonates die Bestimmung des Monocarbonates. Man wäge zwei gleiche Quantitäten des Gemisches ab und titrire in der einen das gesammte Alkali. Die Lösung des anderen Theiles versetze man mit einer dem gefundenen Titer entsprechenden Menge kohlensäurefreier Natronlauge, fälle mit Chlorbarium oder Chlorcalcium, filtrire einen aliquoten Theil der Flüssigkeit und titrire darin das Alkali. Das Dicarbonat u. der demselben äquivalente Theil des zugesetzten kaustischen Natrons, sowie das ursprüngliche Monocarbonat zersetzen sich mit Chlorbarium zu kohlens. Barium u. Chlornatrium, nur das dem Monocarbonat entsprechende kaustische Natron bleibt unverändert in Lösung und ist im Filtrate direct titrirbar. Um die Methode zu prüfen, wurden 5 Grm. reines zweifach kohlensaures Natrium mit 0,265 Grm. reinem kohlens. Natrium gemischt, so dass die Mischung aus 94,967 p. c. Dicarbonat und 5,033 p. c Monocarbonat bestand. Das Gemisch brauchte zur Neutralisation 64,5 C.-C. Normalsäure. Eine eben solche Mischung wurde mit 64,5 C.-C. Normalalkali und einem Ueberschusse von Chlorbarium versetzt, bis auf 255 C.-C. verdünnt und filtrirt. 150 C.-C. des Filtrates erforderten zu ihrer Neutralisation 30,6 C.-C. $^1/_{10}$ Normalsäure, mithin die ganze Flüssigkeit 51,0 C.-C., entsprechend 0,270 Grm. Na_2CO_3. Hieraus ergiebt sich: Gefunden 5,117 Monocarbonat, 94,770 Dicarbonat; berechnet 5,033 Monocarbonat, 94,967 Dicarbonat. (Pol. J. **213.** 64.)

Aug. Vogel, *Reaction auf Narceïn.* Uebergiesst man Narceïn in einem Uhrglase mit Chlorwasser und setzt nun unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tief blutrothe Färbung, welche in einem Ueberschusse von Ammoniak, sowie beim Erwärmen, nicht verschwindet. Statt des Ammoniaks kann auch ein anderes Alkali zur Anwendung kommen. Diese Reaction eignet sich zu einem Vorlesungsversuche neben dem bekannten charakteristischen Verhalten des Narceïns zu Jodtinctur, wodurch bekanntlich eine dem Jodamylum ähnliche blaue Farbe auftritt. (Ber. Chem. Ges. **7.** 906.)

8. Technische Chemie.

Fr. Bode, Die *Reinigung der Schwefelsäure von Arsen* auf den königl. sächs. Hüttenwerken bei Freiberg. (Pol. J. **213.** 25.)

H. Hartmann, *Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten* von Nordamerika: Bergbau in Nevada. (B.- u. Hüttenm.-Z. **33.** 288.)

Burkart, Ueber Rossiter W. Raymond's Darstellung des *Berg- und Hüttenwerks-Betriebes auf dem Westabhange des Felsengebirges* im J. 1872 und die von Hitchcock u. Blake entworfene *Karte der Vereinigten Staaten.* (B.- u. Hüttenm.-Z. **33.** 285. 297.)

Hupfeld, *Fortschritte der Roheisenerzeugung* von der Pariser Weltausstellung ab bis zur Wiener Ausstellung. (B.- u. Hüttenm.-Z. **33.** 281.)

L. Gruner, Ueber die *Heizkraft und Classification der Steinkohle.* (Ann. des Min. **4.** 169; Pol. J. **213.** 70.)

Janoyer, Die *Erzeugung des Bessemerroheisens* u. seine *Umwandlung in Stahl.* (Forts. und Schluss.) (B.- u. H.-Ztg. **33.** 269. 279.)

E. Peligot, Ueber die zum *Prägen der Goldmünzen verwendeten Legirungen.* (Bull. Soc. d'Enc. 1874. 229; Pol. J. **213.** 38.)

Duclaux, Lechartier und **Baulin,** Ueber die *chemische Reinigung (das Entkletten) der Wolle.* (Pol. J. **213.** 65.)

B. Hoff, *Kaolin*, ein empfehlenswerthes *Klärmittel für Wein.* (Pharm. Centralhalle **15.** 255.)

F. Bondel, Ueber *Kunstbutter*, nach einem von Mège Mouriez erstatteten Berichte. (Pharm. C.-H. **15.** 253.)

Studien über die Bildung von Steinsalz,

von

R. Helmhacker.

(Fortsetzung.)

Zuerst scheidet demnach das Meerwasser die am wenigsten leicht löslichen Verbindungen: Eisenoxyd (das wohl in einer anderen Verbindung gelöst sein dürfte) und kohlensauren Kalk, später Kalk und Gyps, dann wenig Gyps und besonders Steinsalz mit wenig schwefelsaurer Magnesia und Chlormagnesium aus; zuletzt schieden sich viel Magnesiasalze ab, zu denen sich noch Bromnatrium zugesellte, bis die Mutterlaugenrückstände bei der Dichte von 1,32 nicht mehr an freier Luft Salze abscheiden können.

In den Mutterlaugen nimmt bei zunehmender Dichte oder Concentration derselben die Menge des gelösten schwefelsauren Kalkes und des Chlornatriums ab; dafür aber wird die Menge der Magnesia und Kalisalze, also der leicht löslichen, an der Luft zerfliessenden Verbindungen immerfort grösser. so dass dieselben zuletzt das Chlornatrium an Menge um mehr als das Doppelte überwiegen.

Die letzten, vom Versuche stammenden, auf 16,2 C.-C. Volumen eingeengten Reste der Mutterlauge, ursprünglich 1 Lit. messend, aus welcher sich an der Luft durch Verdunsten kein Salz mehr abgesetzt hat, enthielten noch in Grammen:

Na Cl	2,5885
$MgO\ SO_3$	1,8545
$Mg\ Cl_2$	3,1640
Na Br	0,3300
K Cl	0,5339.

Usiglio hat so genau gearbeitet, dass die ursprünglich ermittelte Zusammensetzung des Meerwassers nach Abzug der bei der Verdunstung desselben herauskrystallisirten Salze mit diesen Resultaten ziemlich genau stimmte.

In der restlichen Mutterlauge ist das gesammte Kalisalz, von dem sich bei freiwilliger Verdunstung nichts abschied, enthalten.

Sobald die Mutterlauge die Dichte von 1,32 erreicht hat, ist die Krystallisation der sich ausscheidenden Salze nicht mehr von der Verdunstung des Wassers allein, sondern zugleich vom Temperaturwechsel zwischen Tag und Nacht abhängig. Es krystallisiren nämlich während der Nacht Salze, welche sich mit der steigenden Tageswärme theilweise wieder auflösen.

Der Reihenfolge nach bilden sich aus solchen concentrirten Mutterlaugen folgende Salze:

1. Schwefelsaure Magnesia; dieselbe schied sich besonders bei Erniedrigung der Temperatur als Epsomit, oft auch nach längerem Abdampfen in einer anderen Krystallform und mit weniger Krystallwasser als Kieserit ab.

2. Chlornatrium schied sich bei der Concentration am Tage ens.

3. Schwefelsaures Kali-Magnesia. Dieses Doppelsalz bildet sich gewöhnlich bei Temperaturerniedrigung, ein Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia in der Lösung begünstigt die Bildung. Es sind das Salze, die dem Kainit und Schoenit gleich zusammengesetzt sind.

4. Chlorkalium — Chlormagnesiumhydrat. Leicht zerfliesslich und zersetzbar, wobei es durch Krystallisation Chlorkalium giebt. Es ist dies der Carnallit.

5. Endlich scheidet sich das sehr leicht zerfliessliche Chlormagnesium(hydrat) aus. Von Zeit zu Zeit krystallisiren auch kleine Mengen von Chlorkalium, Sylvin.

Es bedarf wohl keiner Erläuterung, dass die Erzeugnisse der Verdunstung des

Meerwassers genau mit den in Stassfurt oben nachgewiesenen Vorkommnissen harmoniren. Betrachtet man die Resultate, so hat man in den hangenden Kalisalzen oder bunten Salzen des Salzstockes von Stassfurt, der Carnallitregion eben die Salze der concentrirtesten Mutterlauge vom Meerwasser. Der Sylvin bildet sich zeitweise also absätzig, ganz mit dem absätzigen Vorkommen desselben auch zu Kalusz übereinstimmend, obwohl er auch durch Zersetzung anderer Doppelsalze sich bilden kann.

Die aus concentrirten Mutterlaugen abgeschiedenen Salze sind in der Kieseritregion vorhanden.

In der Polyhalitregion zeigen sich die Rückstände von ziemlich eingetrocknetem Meerwasser, aus welchem sich neben Kalksalzen auch Magnesiasalze abscheiden.

Der Anfang der Salzbildung, das Liegende des Lagers ist in der Anhydritregion durch Anhydrit und Steinsalz als den zuerst sich aus verdunstendem Meer absetzenden Verbindungen gebildet. Nur der Kalk fehlt als erstes Product des Absatzes, allein das Bedürfniss der Thiere im Meere, Kalk aufzunehmen, ist ein bekanntes, und durch dieselben dürfte der Kalk dem Meerwasser schon früher entzogen worden sein. Auch ist Gyps das Product des ersten Absatzes des Meerwassers, während in Salzlagern statt dessen Anhydrit sich findet, doch sind dies Mineralien, deren Umwandlung in einander möglich ist.

Wenn irgendwo, so ist in Stassfurt die Bildung des Steinsalzes dem menschlichen Blicke entrollt worden, wie sie auch ziemlich annähernd im Kleinen durch Experimente nachgewiesen werden kann, obwohl man sich immer hüten muss, aus momentan ausführbaren Experimenten auf die ungemessenen Zeiträume zu schliessen, welche hier sicher gebraucht wurden.

Es ist nun der Nachweis leicht zu führen, warum alle Salzlagerstätten ohne Ausnahme, die ursprünglich sind, von Anhydrit und Gyps begleitet werden, warum die Salzschichten mit Lagen oder Schichten von Anhydrit oder Gyps wechsellagern; warum im Liegenden derselben der Anhydrit oder Gyps vorherrscht; warum alles Steinsalz etwas $MgOSO_3$ (wasserfrei geschrieben), $MgCl_2$, NaBr enthält, und warum die höheren Zonen mancher Salzlager, wenn die Umstände zu deren Bildung günstig waren, alle Salze enthalten können, welche in einer sehr eingeengten Meeresmutterlauge enthalten sind.

Alle Steinsalzlagerstätten sind demnach aus ausgetrockneten Meeren entstanden, da alle ohne Ausnahme, seien sie in irgend welchem Erdtheile, nachgewiesen NaBr, $MgOSO_3$, $CaOSO_3$ und andere Salze des Meerwassers enthalten; nicht zu gedenken der im Steinsalze selbst oder den dasselbe begleitenden Schichten vorkommenden Meeresthierreste.

Doch auch die jetzigen Steinsalzbildungen, also die in Bildung begriffenen Salzlagerstätten, welche sich durch eine ununterbrochene Reihe von ähnlichen Erscheinungen bis zu den fertig gebildeten Tertiär-Steinsalzlagern verfolgen lassen, beleuchten in hohem Grade den Einblick in die betreffende Thätigkeit der Natur.

Die Bildung der Haffe und die gänzliche Abtrennung einzelner Meerestheile vom Hauptmeeresbecken durch allmälige Hebung grosser Landstriche ist hinlänglich bekannt.

Von dieser Zeit an trocknet die ausser Verbindung mit dem Meere gesetzte Wassermasse immerfort mehr aus, sich hierbei auf einen geringeren Raum einengend; die in dem trocken gelegten Boden zurückgehaltenen Salze werden durch Regen ausgelaugt und gelangen wieder in die vom Meere abgetrennte Wassermasse, welche sich in so weit durch Verdunstung des Wassers concentrirt, bis die Verdunstung von der Oberfläche dem Zuflusse von frischem Regenwasser aus Flüssen oder Bächen das Gleichgewicht hält.

Solche Erscheinungen lassen sich heutigen Tages beobachten, indem gewisse Meeresbecken mit dem Hauptmeere nur halb verbunden erscheinen, wie einige Seen auf der Halbinsel Taman in Südrussland, und andere gänzlich vom Meere getrennt

sind, wie die Meere und Seen östlich vom Kaukasus, welche vom Hauptmeere vor undenklichen Zeiten getrennt, immerfort sich einengen, was durch historische Daten über ihre frühere grössere Ausdehnung oder über den einstigen Zusammenhang jetzt getrennter Seen erwiesen ist.

Es ist keine in dieser Art interessantere Gegend, als eben Südrussland und die westasiatischen Steppenländer, welche zur Zeit der mittelneogenen Periode, die als tortonische oder sarmatische Stufe bekannt ist, von dem durch 46 Längengrade und mindestens 11 Breitegrade ausgebreiteten sarmatischen Binnenmeere bedeckt wurden, als dessen letzte Ueberbleibsel sich die jetzigen Binnenseen darstellen.

Betrachten wir zunächst die Bildungen von Steinsalz auf der Halbinsel Taman an der Ostküste des schwarzen Meeres in Cernomoryen. Es sind längs des Azov'schen Meerbusens in der Richtung des Ufers viele Salzseen bekannt. Entweder sind diese Seen, welche einst mit dem Meere im Zusammenhange waren, nur mit Salzwasser angefüllt, oder haben dieselben durch Eintrocknen schon eine solche Concentration erlangt, dass sich aus ihnen Steinsalz zu Boden niederschlägt.

Der gewesene Kosakencapitän Litevsky gab vor etwa 20 Jahren nähere Nachrichten von den Cernomory'schen Salzseen auf der Halbinsel Taman, welche von der Militär-(Kosaken-)Verwaltung ausgebeutet werden, und theilt sie in vier Reihen.

a. Die Reihe der Seen von Jasen im nördlichen Theile von Cernomoryen besteht aus drei grossen Seen: dem Chan-See, dem See Krugloj (runder See), dem See Dolgoj (langer See) und aus 25 kleineren Seen. Der grösste, Chan-See, nimmt einen Flächenraum von etwa 4 Quadratmeilen (österreichisches Maass) ein. Das am Boden der Jasener Seen abgelagerte Steinsalz ist weiss, pflegt aber in gewissen Jahren in den Buchten und am Ufer bitter zu sein, was vielleicht von ausgeschiedener schwefelsaurer Magnesia herrührt, und wird an der Luft feucht, enthält demnach auch Chlormagnesium.

b. Die Reihe der Ochtarseen, südlich von den vorigen, besteht aus sieben grösseren Seen, dem Sklevat, Cumjan, Dubové, Sengil, Ochtar, Kamkuvat und Golovnoj-See, und etwa 15 kleineren. Der grösste See Sklevat ist etwa $1^1/_2$ Quadratml. gross.

Das in selben abgelagerte Steinsalz ist ungemein verschieden, jedes Jahr ändert es sich, wobei es sich zugleich entweder in kleineren oder grösseren Krystallen abscheidet. Das in kleineren Krystallen abgeschiedene Salz ist grau, durch Schlamm verunreinigt und bitter; die grossen Krystalle sind jedoch nicht bitter; ebenso pflegt auch das weissliche und weisse Salz nicht bitter zu schmecken. Das Salzwasser der Seen dürfte demnach schon mit Magnesiasalzen gesättigt sein, und der Seegrund besteht sicher schon aus abgeschiedenem und niedergeschlagenem Steinsalze.

c. Die Reihe der Ocujev-Seen, südwestlich von der vorhergegangenen auf dem Peresyp von Ocujev (Landzunge, wie solche bei den Haffen vorkommt). Sie erscheinen oft vom Meere überfluthet, wodurch den Seen viel Schlamm zugeführt wird und wodurch sich auch die Ufer des Peresyps (Landzunge) erhöhen. Es sind in dieser Reihe sieben grössere Seen: zwei unbenannte Seen, der Dranoj-, Gruznoj-, Perekrasnoj- (schöner), Krásnoj- (rother), Kryvoj- (gekrümmter) See. Der grösste See, einer der unbenannten, hat eine Meile im Umfange.

Das sich absetzende Salz ist durch Sand, Schlamm, Letten bedeutend verunreinigt und von bitterem Geschmacke. Nur vom Krásnoje-See (rother See) ist es bekannt, dass sein Salzwasser viel Chlormagnesium enthält. Deutlich stellen sich hier die Beispiele von der Entstehung der Salzseen aus dem Meere dar, welche als Vorläufer von Salzlagern gelten können, wenn auch in der Zukunft die Bedingungen zum Absatze des Steinsalzes ebenso günstig sein werden, insbesondere durch die theilweise Verbindung der Seen mit dem Meere durch Ueberfluthung bei eintretenden Stürmen.

Das während des Sommers sich ausscheidende Steinsalz erreicht bei manchen

dieser Seen eine kaum 4 Decimeter mächtige Lage; in anderen Seen, besonders solchen, deren Boden ein sandiger ist, setzt sich das Steinsalz gar nicht ab.

d. Die Reihe der Taman-Seen auf der Halbinsel Taman, südlich von der vorhergegangenen, mit drei kleinen Seen, dem Bujaznoj-, Tuzljanoj- und Merkitanoj-See, welche von einander getrennt sind. Das aus dem Bujaznoj-See ausgefischte Steinsalz ändert seine Farbe nach dem Austrocknen nicht; das Tuzljanoj-Seesalz ist in der Mitte des Sees weiss, in der Nähe des Ufers schwach rosenroth und violet. Die Steinsalzschicht, welche sich am Seeboden während des Jahres absetzt, misst $1^1/_2$ bis $9^1/_2$ Decimtr., je nachdem die Sommerwitterung beschaffen ist.

Die Seen der ersten drei Reihen, welche durch Bäche, Schluchten und Niederungen mitsammen verbunden sind, werden im Herbste mit Meerwasser angelassen. Zur Zeit der Herbststürme, wobei das Meer die Limane (Haffe) und die Ufergegend überschwemmt, werden auch die durch natürliche Gräben verbundenen Seen angefüllt; und nachdem sich das überfluthende Meerwasser in's Gleichgewicht durch Abfluss des überschüssigen Wassers gesetzt hat, werden die Seewässer durch Schleussen zurückgehalten. Das Wasser der Seen verdunstet allmälig in den warmen Monaten, bis das Volumen der Seen sich so einengt, dass nach einem heissen Tag sich während der Nacht eine bedeutende Salzschicht ausscheidet, welche unaufhörlich zunimmt.

Es ist nur zu bedauern, dass wir noch keine detaillirteren Daten über die Temperatur des Wassers besitzen, bei welcher sich das Steinsalz abzuscheiden anfängt, und dass gute Analysen des Seewassers und des Steinsalzes fehlen.

Manches Salz ist ausser mit Schlamm durch organische Stoffe verunreinigt.

Auf dem entgegengesetzten Ufer, der Halbinsel Krimm, sind ebenfalls ähnliche Salzseen, von denen namentlich der Cokrakskoj-See:

NaCl	18,10 p. c.
$MgCl_2$	4,10 p. c.,

der Scepanoskoj-See aber 22,43 p. c. NaCl gelöst enthält.

Die Salzseen dienen als Steinsalzgewinnungsstätten, indem das sich am Boden absetzende Salz mit Netzen oder auf andere Art herausgeholt wird.

Auf dem ungeheuren Gebiete der Kirgisen- und Buchara-Steppen, zwischen der Wolga und dem Terek, dann zwischen dem kaspischen Meere und dem Aralsee bis zum Jeltonsee, ist eine Menge von Salzseen zerstreut, die, ungeheure Lachen oder Pfützen bildend, sich als Ueberbleibsel eines gewesenen Meeres, und zwar des grossen sarmatischen Binnenmeeres, darstellen, welches von der mittelneogenen Zeit an immerfort sich verkleinert.

Die Ausdehnung des sarmatischen Meeres ist von Wien bis über die westasiatischen Steppenländer bekannt. Dieses brakische Binnenmeer hat überall Ueberbleibsel hinterlassen und ist durch jungneogene Schichten (im Westen bei Wien durch die schwach brakischen Congerien oder die limnischen Belvedereschichten, welche als messinisch oder gar als astisch gedeutet werden könnten), durch die Ueberreste der sich zurückgezogenen Meeresbecken bedeckt, die den Namen der kaspischen Etage bekommen haben, in welcher theilweise noch die im kaspischen Meere lebenden Molussen mit ihren Resten angetroffen werden. (Dreissena Brardi, Dr. rostri formis, Dr. polymorpha, Didacna trigonoides, Monodacna intermedia, Adacna protracta, Ad. plicata, Ad. edeulula (?) Paludina achatinoides.)

Die kaspische Etage besteht aus losen oder thonigen Sanden mit diesen Ueberresten oder aus braunem, manchesmal schieferthonigem oder mergeligem Thon, welcher an der Luft zerfällt. Bedeckt wird diese kaspische Etage durch braungelbe sandige Thone, welche stellenweise als Absatz von Flüssen, meist der Wolga, anzusehen sind, die sich sogleich hinter dem ursprünglichen Meere, das die kaspische Etage hervorgebracht hat, ergoss.

Das ganze ungeheure Gebiet ist in den Schichten der kaspischen Etage mit Salz durchdrungen und liegt auf bedeutenden Strecken unter dem Horizonte der Weltmeeresoberfläche; die Zahl der daselbst vorhandenen Salzseen ist eine ungemein grosse. Im Gouvernement Astrachan sind 129 grössere Seen gezählt worden, aus 32 wird Steinsalz gefischt. Um Kystjar herum im kaukasischen Gebiete sind 21 Salzseen; aus 18 wird Salz gewonnen.

Die merkwürdigsten Salzseen dürften der Elton und der Baskuncakskoj-See sein. Ueber den ersteren besteht schon eine eigene Literatur; der letztere wurde durch die 1873 von Nik. Barbot de Marny, Professor der Geognosie an der Petersburger Bergakademie, über Regierungsauftrag vorgenommene Bereisung der Salzlagerstätten im Wolgagebiet bekannt (Pojezdka na Goru Capcaci in Gornyi Zurnal 1874 Tome 2 Nr. 4, April, St. Petersburg, p. 67—93). Zu dem über den Eltonsee Bekannten wird hier noch einiges hinzugefügt, die Erfahrungen über den Baskuncakskoj-See sind ganz neu und hat sich Barbot durch die Veröffentlichung seiner Beobachtungen um die bedeutende Erweiterung der Kenntnisse jenes merkwürdigen Landes besonderes Verdienst erworben.

Der Eltonsee, etwas über 10 Myriameter von Vladimirovka östlich von der Wolga, liegt in einer Niederung, zu der sich die Umgebung allmälig verflacht, und 6 Mtr. unter dem Weltmeerwasserspiegel. Es ist der Eltonsee ein Reservoir, zu dem die in denselben einmündenden Flüsschen Sharazucha, Smorogda, Soljanka u. a. früher den Salzgehalt der kaspischen Etage aus ihrem bedeutenden Wassergebiete ausgelaugt und zugeführt haben, ja noch jetzt ein bittersalziges Wasser zuführen, so dass sie kaum bei den strengsten Frösten einfrieren, der Eltonsee aber sich gar nie mit Eis bedeckt.

Es wird zwar geltend gemacht, der Eltonsee hätte seinen Salzgehalt durch den gorjkij Jeryk (bitterer Jeryk), einen Zufluss desselben, erhalten, welcher eine ältere salzführende Formation (als solche ist die obere Permformation in den Steppen bekannt) auslaugt, was jedoch bisher nicht constatirt werden konnte, so dass diese Annahme unwahrscheinlich erscheint.

Das Salzwasser des Eltons nähert sich seiner Zusammensetzung nach sehr den Mutterlaugenrückständen, aus denen das Steinsalz zum bedeutenden Theile sich schon ausgeschieden hat, weil dasselbe viel $MgCl_2, KCl, MgOSO_3$ enthält; und wirklich ist auch das Ufer mit einer Schicht krystallinischen Steinsalzes bedeckt und es erscheint auch der Seeboden mit einer mächtigen Steinsalzschicht bedeckt; ja es wird nach der Zusammensetzung der Seesoole (denn das Seewasser ist nichts anderes als eine Salzsoole) sehr wahrscheinlich, dass am Seegrunde, über der Steinsalzschicht, sich Carnallit, Kieserit und Sylvin abgeschieden finden.

(Forts. folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Zur Trinkwasserfrage. Der Verein für öffentliche Gesundheitspflege in Hannover hat unter dem 23. Jan. d. J. an den dortigen Aerztlichen Verein ein Schreiben gerichtet, in welchem derselbe um eine gutachtliche Aeusserung darüber ersucht wird, 1. welche Anforderungen an die Beschaffenheit eines guten Trinkwassers zu stellen seien, und 2. ob die Trinkwässer Hannovers als gesundheitsschädlich anzusehen seien, event. worin deren Gesundheitsschädlichkeit bestehe. Eine Anzahl von Aerzten hat diese Frage einer sorgfältigen Prüfung unterworfen und darüber ein Gutachten ausgearbeitet, welches in unserer Quelle ausführlich mitgetheilt ist. (Pol. J. 212. 75.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 36. **Chemisches** 9. September 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Studien über die Bildung von Steinsalz, von R. Helmhacker. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Edm. Becquerel, *Wirkung verschieden brechbarer Strahlen auf Jod- und Bromsilber; Einfluss farbiger Substanzen.* (C. r. **79.** 185.)

Th. Grubb, Ueber die Erfindung des *Spectroskopes.* (Chem. N. **29.** 222.)

H. Vogel, Ueber die Beziehungen zwischen *chemischer Wirkung des Sonnenspectrums, der Absorption und anomalen Dispersion.* In weiterem Verfolge seiner bereits früher (C.-Bl. 1874. 49) veröffentlichten Spectralversuche haben sich noch verschiedene merkwürdige Resultate ergeben. Hierher gehört zunächst die Wirkung der Quantität des zum Bromsilber gesetzten Farbstoffes. Auf den ersten Blick sollte man glauben, viel hilft viel, dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall, sondern bei gewissen Farbestoffen das Gegentheil. Namentlich gilt dieses für das Naphtalinroth und das Methylrosanilinpikrat und Aldehydgrün. Vf. stellte z. B. 4 Collodien her, indem er zu je 80 C.-C. Bromcadmiumcollodion 7, 14, 28 und 56 Tropfen Naphtalinroth setzte. Die mit diesen 4 Collodien gefertigten Bromsilberplatten verhielten sich eigenthümlich. Unter gleichen Verhältnissen zeigte die am stärksten gefärbte nur eine schwache Empfindlichkeit für das Indigo des Spectrums, aber durchaus keine Empfindlichkeit für's Gelb. Die nächst schwächer gefärbte Platte zeigte eine kräftigere Wirkung im Indigo, diese setzte sich bis nahe *F* fort, bei *F* verschwand dieselbe, zeigte sich aber im Gelb in der Mitte zwischen *E* und *D* deutlich wieder, nahm bis *D* zu u. verschwand. Bei den folgenden noch schwächer gefärbten Platten trat die Wirkung der schwach brechbaren Farben noch schöner hervor, die Platte gab ein Bild, dessen Intensität von Indigo nach *F* abnahm, dann wieder zunahm u. bei *D* ein zweites Maximum erreichte, dessen Stärke der Wirkung des Indigo gleichkam; ebenso erstreckte sich die Wirkung weiter nach Violet. Das schönste Resultat gab aber die am schwächsten gefärbte Platte, bei welcher die Wirkung des Gelb die Wirkung des Blau überstieg und sich über *D* hinaus bis *C* fortsetzte, ebenso erstreckte sich die Wirkung weiter nach Violet als in der vorher erwähnten Platte. Ganz analog verhielt sich Aldehydgrün und Methylrosanilinpikrat. Eine schwach gefärbte Platte gab deutlich bei dem Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D* eine photographische Wirkung, die sechsfach stärker gefärbte zeigte nur eine von Blau nach Grün hin abnehmende und in Gelb verschwindende Wirkung; nichts von der photographischen Wirkung beim Absorptionsstreifen. Diese Wirkung der Concentration der Farbe haben gewiss verschiedene Beobachter, wie Monckhoven etc. übersehen, die des Vfs. Versuche ohne Resultat wiederholten. Bei dem gewöhnlichen Fuchsin trat diese günstige Wirkung der Verdünnung weniger auffallend hervor.

Bei dem ersten Anblicke erscheint die stärkere Empfindlichkeit schwächer gefärbter Schichten für das Licht, welches die Farbe absorbirt, als ein Paradoxon. Vf. glaubt jedoch die Sache genügend erklären zu können. Bromsilber ist bereits für sich allein blau-, grün-, gelb- und roth-empfindlich, nur nimmt die Empfindlichkeit von Blau an nach Roth hin ganz allmälig ab und hörte bei den Versuchen des Vfs. bei *a* ganz auf. Beim Zusatze eines Farbstoffes steigt sie aber an den Stellen, wo die betreffende Farbe einen Absorptionsstreifen zeigt.

Denke man sich aber diese Farbe als Schicht auf reines Bromsilber gedeckt, so wird dieses offenbar nach der Belichtung an Stelle des Absorptionsstreifens gar keine Wirkung zeigen, weil ja das betreffende Licht absorbirt ist, ehe es zum Bromsilber dringen konnte. Aehnlich wird es sein, wenn Bromsilbermoleküle in einer stark gefärbten Collodionhülle eingeschlossen sind, hier absorbirt die Hülle den grössten Theil des Lichtes, ehe es zu dem Farbstoffmoleküle herabgelangt, das mit Bromsilber in Berührung ist. Letztgedachtes Farbstoffmolekül wird daher nur schwach in Schwingung gesetzt werden. Anders ist es bei Verdünnung des Farbstoffes, hier behalten die Lichtstrahlen nach Durchdringung der oberen Schicht noch Kraft genug, die unteren Moleküle des Farbstoffes in energische Schwingung zu versetzen und damit auch das benachbarte Bromsilber. Die Wirkung des Farbstoffes zeigt sich aber nicht nur in einer auffallenden Empfindlichkeitsvermehrung für den absorbirten Theil des Spectrums, sondern auch in einer auffälligen Empfindlichkeitsverminderung für die nächst gelegenen, stärker brechbaren Strahlen. So geht aus der oben gegebenen Beschreibung der Naphtalinrothplatten klar hervor, dass diese zwar für Gelb bedeutend empfindlicher, für Grün und Hellblau dagegen unempfindlicher sind als reines Bromsilber. Aehnliches zeigt sich bei den Rosanilin-, den Pikrat- und Aldehydgrünplatten. Diese seltsame Erscheinung geht parallel mit der von Kundt beschriebenen anomalen Dispersion (Pogg. Ann. **142.** 163; **143.** 259; **144.** 128), welche in den Lösungen der von dem Vf. angewandten Farbstoffe factisch stattfindet, indem der Brechungsindex an der nach Roth hin gelegenen Seite des Absorptionsstreifens sehr erheblich erhöht, auf der anderen Seite erheblich vermindert wird. Der Erhöhung des Brechungsindex entspricht eine Erhöhung der Empfindlichkeit und der Verminderung desselben auch eine Empfindlichkeitsverminderung, so dass chemische Lichtwirkung abhängig erscheint von der Geschwindigkeit des Lichtes in den erregbaren Medien.

Vf. giebt diese Vermuthung mit allem Vorbehalte, fernere Versuche müssen noch über diesen seltsamen Punkt Aufklärung verschaffen.

Eine andere Eigenthümlichkeit der durch Absorptionsmittel erhöhten partiellen Empfindlichkeit für Spectralfarben besteht darin, dass das Maximum der dadurch hervorgerufenen photographischen Empfindlichkeit nicht genau mit dem Absorptionsstreifen zusammenfällt, sondern etwas mehr nach Roth hin liegt. So absorbirt das Naphtalinroth das Licht zwischen E und D, und zwar beginnt die Absorption bei E, steigt in der Mitte von DE rasch an und erreicht bei $E\,\frac{3}{4}\,D$ ihr Maximum u. verschwindet noch vor D. Das Maximum der photographischen Wirkung liegt aber bei Naphtalinroth-Brom- u. Chlorsilberplatten in D selbst und geht noch ein Stück darüber hinaus ins Orange. Ebenso zeigt Methylrosanilinpikrat einen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und C. Der dadurch veranlasste stärkere photographische Wirkungsstreifen findet sich aber mehr nach Roth hin, dicht bei C. Auch diese Erscheinung hat nichts Auffälliges mehr, nachdem Kundt nachgewiesen hat, dass der Absorptionsstreifen keine constante Lage hat, sondern um so weiter nach dem rothen Ende des Spectrums rückt, je grösser die Dispersion des zugesetzten nicht absorbirenden Mittels ist. (Pogg. Jubelbd. 615.) Die oben erwähnten Absorptionsstreifen beobachtete Vf. in Alkohollösung, während die Absorption in den Platten in der stärker brechenden Collodionschicht vorgeht.

Neuerdings hat er auch Bromsilberplatten versucht, die ausser mit Farbstoff auch mit salpetersaurer Silberlösung imprägnirt waren. Letztere wirkt in der Praxis als ein sehr energischer Beschleuniger der Lichtwirkung. Die Wirkung des Farbstoffes trat auch hier durch eine Erhöhung der Empfindlichkeit an der Absorptionsstelle hervor.

Es muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Resultate über die chemische Wirkung der Spectralfarben keineswegs directe Schlüsse auf die chemische Wirkung des von gewöhnlichen Farbenpigmenten ausgehenden Lichtes gestatten. Hier kommt einerseits der Umstand in Betracht, dass die gewöhnlichen Pigmente und Gläserfarben Farbengemenge sind. Daher kommt es, dass Wiederholungen dieser Versuche, wie sie Carey Lea u. Spiller unter farbigen Glasstücken anstellten, ganz andere Resultate geben mussten als Vf. erhielt. Andererseits aber ist ein Umstand bisher ganz übersehen worden, das ist die enorme Helligkeit des Spectralgelbs im Vergleiche zum Spectralblau. Nach Vierordt ist das erstere an hundert Mal heller als das (photographisch am stärksten wirkende) Indigo bei g. Solch enorme Helligkeit zeigen gelbe Pigmente im Vergleiche mit blauen niemals und daher werden selbst Platten, die für Spectrumgelb ebenso empfindlich sind als für Spectrumblau gelbe Pigmente relativ viel blässer wiedergeben als blaue. Will man eine Wirkung gelber Pigmente beobachten, so muss man entweder benachbarte blaue durch gelbe Gläser dämpfen und sehr lange exponiren, oder man muss die Empfindlichkeit für Gelb noch weiter steigern. Die Resultate mit gefärbtem Chlorsilber berechtigen zu der Hoffnung, dass dieses möglich ist. Selbstverständlich ist, dass bei Experimentiren mit längeren Spectren oder engerem Spalte, als Vf. anwandte, die verminderte Lichtstärke beim Belichten in Betracht gezogen werden muss. Dieses that z. B. Monckhoven nicht, als er einen $7^1/_2$ Mal engeren Spalt als der Vf. anwendete und eine 7 Mal grössere Zerstreuung, also ein etwa 50 Mal lichtschwächeres Spectrum als das des Vfs. Er hätte bei diesem

50 Mal länger exponiren müssen als der Vf., statt dessen exponirte er 2 Minuten, während dessen Vf. zum Mindesten 3 Minuten brauchte. Unter solchen Umständen ist sein Misserfolg leicht erklärlich. (Ber. Chem. Ges. **7**. 976.)

Ferd. Braun, Ueber die *galvanische Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze.* (Ber. Ch. Ges. **7**. 958.)

2. Allgemeine Chemie.

K. List, Erklärung in Bezug auf die *Vollständigkeit des Gmelin'schen Handbuches.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1017.)

P. A. Favre, Ueber die *Aequivalenz und Transformation der chemischen Kräfte.* Bericht erstattet von einer Commission, bestehend aus Dumas, Berthelot und Sainte-Claire Deville. (C. r. **79**. 442.)

G. Hüfner, Zur Lehre von den *katalytischen Wirkungen.* In der bis jetzt vorliegenden ersten Abtheilung giebt Vf. einen Ueberblick über die geschichtliche Entwickelung des Begriffes der katalytischen Wirkungen. (J. pr. Chem. [N. F.] **10**. 148.)

3. Anorganische Chemie.

Nobel und **F. A. Abel,** Untersuchungen über die *explosiven Körper. Explosion des Schiesspulvers.* Diese Untersuchungen, welche im Jahre 1868 begonnen wurden, haben zu folgenden Resultaten geführt: 1. Ein Pulver, welches Salpeter und Kohle in demjenigen Verhältnisse enthält, nach welchem der alten Theorie zu Folge nur Kohlensäure entstehen sollte, giebt bei der Explosion weit grössere Mengen von Kohlenoxyd, als man bisher angenommen hat. 2. Kohlens. Kali entsteht unter allen Umständen in weit grösseren Mengen, als man nach den Untersuchungen von Bunsen und Schischkoff, sowie nach anderen bisher bekannten Thatsachen anzunehmen pflegt. 3. Dagegen entsteht weniger schwefels. Kali, als Bunsen und Schischkoff, Linck u. Karolxi gefunden haben. 4. Schwefelkalium bildet sich in der Regel nur wenig, obgleich im Allgemeinen mehr als Bunsen und Schischkoff angeben. Man hat Ursache anzunehmen, dass im Augenblicke der Explosion mehr davon vorhanden ist. 5. Unterschwefligs. Kali ist ein wichtiges, obgleich in wechselnden Mengen auftretendes Product, wenn die Explosion in geschlossenen Räumen stattfindet. Es ist wahrscheinlich, dass es in grösseren Mengen entsteht als das Schwefelkalium. Wahrscheinlich entsteht es durch Oxydation des letzteren durch abgeschiedenen freien Sauerstoff. 6. Die Quantität des Schwefels, welche an der Explosion unmittelbar nicht Theil nimmt, ist sehr verschieden; mitunter ist sie sehr bedeutend, in anderen Fällen dagegen wieder verschwindend klein. Es hängt dies von der Pulversorte ab. 7. Ueber die übrigen festen oder gasförmigen Producte, welche meist in geringer Menge auftreten, lässt sich etwas Allgemeines nicht sagen. (C. r. **79**. 204; 294; 360.)

D. Gernez, Gleichzeitige Bildung von *oktaëdrischen und prismatischen Schwefelkrystallen* aus demselben Lösungsmittel und bei derselben Temperatur. Man bringe in eine an dem einen Ende geschlossene Glasröhre eine gewisse Menge Krystalle einer Schwefelvarietät, z. B. oktaëdrische, und löse dieselben bei einer Temperatur, die weit unter 80° sein kann, in Toluol oder Benzol auf, so dass eine übersättigte Lösung entsteht. Sobald sich diese letztere bis zu mittlerer Temperatur abgekühlt hat, ohne zu krystallisiren, bringe man mit Hilfe eines Drathes einen oktaëdrischen Krystall hinein, worauf alsbald Krystalle von der gleichen Form entstehen und allmälig an Grösse zunehmen. Wenn man dagegen einen prismatischen Krystall in dieselbe Flüssigkeit taucht, so entstehen keine oktaëdrischen Krystalle, sondern prismatische, welche je nach der Concentration der Flüssigkeit bald als dünne Blättchen, bald als durchsichtige Prismen von mehreren Centimetern Länge erscheinen. Vf. hat dieses Experiment bei den verschiedensten Temperaturen, selbst bei —5° mit vollständigem Erfolge ausgeführt. Man kann sogar beide Krystallarten gleichzeitig in der Lösung entstehen lassen, wenn man folgendermaassen verfährt. Man nehme eine enge an einem Ende geschlossene Glasröhre, bringe in dieselbe so viel oktaëdrischen Schwefel, dass bei der Temperatur, bis zu welcher man erhitzen will, ein gewisser Theil davon unaufgelöst bleibt. Nachdem dann durch Abkühlen eine übersättigte Lösung entstanden ist, berührt man den oberen Theil der Flüssigkeit mit einem prismatischen Krystall. Alsbald entstehen von oben her Krystalle der gleichen Form, welche rasch an Grösse zunehmen, während von unten her Oktaëder entstehen. Durch die hierbei entwickelte Wärme hört die Flüssigkeit auf übersättigt zu sein und beide Arten von Krystallen bleiben in diesem Falle getrennt. Wenn aber die Lösung sehr concentrirt war, so kommt es vor, dass die Krystalle sich berühren; sobald die Spitze eines Prismas auf die eines Oktaëders trifft, erleiden die prismatischen Krystalle die bekannte Umänderung, indem sie zwar ihre Gestalt behalten, aber durch und durch opak werden. Die gleiche Umänderung kann man selbstverständlich auch dadurch erreichen, dass man die prismatischen Krystalle mit einem oktaëdrischen Krystalle direct berührt. Wenn aber jene ausser Berührung mit Oktaëdern gehalten

werden, so bewahren sie ihre Durchsichtigkeit, wie es scheint, unbegrenzt lange. (C. r. **79**. 219.)

E. Macivor, Ueber *Antimontrijodid*. Wenn man eine innige Mischung von fein gepulvertem metallischen Antimon mit trocknem Jod in einer Porcellanschale, über welche ein umgestürzter Trichter gedeckt ist, erhitzt, so steigen orangerothe Dämpfe von Antimontrijodid auf, welche sich in dem Trichter in Form sehr feiner durchscheinender scharlachrother Schüppchen condensiren. Das so erhaltene Product ist indess immer noch mit mehr oder weniger grossen Mengen Jod gemischt, welches man beseitigt, indem man es mit dem Antimonpulver mischt und von Neuem sublimirt. Dieselbe Verbindung erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von schwefels. Antimon mit trocknem Jodkalium, ferner durch Erhitzen von Antimontribromid (C.-Bl. 1874. 338) mit Jodkalium. Das Antimontrijodid, SbJ_3, schmilzt bei 165,5° zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur siedet; es ist löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, aber unlöslich in Benzol; in kalter conc. Salzsäure ist es unlöslich, leicht aber in der Wärme; durch conc. Schwefelsäure wird es zersetzt unter Bildung von Antimonsulphat; auch in heisser conc. Salpeters. zersetzt es sich. *Antimonoxyjodid*, $Sb_4J_2O_5$, entsteht als citronengelber Niederschlag durch Einwirkung von Wasser auf das Trijodid. (Chem. N. **29**. 255.)

A. W. Tilden, Ueber *Königswasser und Chlornitrosylverbindungen*. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 630; C.-Bl. 1874. 370.)

W. H. Johnson, *Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe auf Eisen*. (Chem. N. **29**. 213.)

E. J. Maumené, Ueber die Zusammensetzung des *übermangansauren Kalis*. (C. r. **79**. 177.)

E. Büchner, Ueber *Ultramarin*. Vf. hat die Versuche, welche Unger zur Aufstellung seiner Ultramarin-Formel führten (C.-Bl. 1872. 818) wiederholt und ein Ultramarin erhalten, in welchem er (im Widerspruche mit Unger) keinen Stickstoff auffinden konnte. Unger's Ultramarin zeigt ferner keinen Natriumgehalt, während Vf. in seinem Ultramarin immer bedeutende Mengen von Natron fand. Die Versuche zeigten weiter die Nothwendigkeit der Kieselsäure zur Ultramarinbildung. Endlich erstreckten sich dieselben auf die Rolle, welche der Schwefel bei der Ultramarinbildung spielt und auf die Frage, ob das Ultramarin ein krystallinischer Körper sei oder nicht. (Ber. Chem. Ges. **7**. 989.)

4. Organische Chemie.

D. Tommasi, Untersuchungen über die Darstellung *metallorganischer Verbindungen der Kohlenwasserstoffe*, welche der Reihe C_nH_{2n} angehören. Eine alkoholische Lösung von Aethylenbromür wird von Zink selbst bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft angegriffen; dabei entsteht Bromzink und eine Verbindung von der Zusammensetzung C_2H_4Zn (?), welche durch Wasser unter Bildung von Zinkhydrat zersetzt wird, und gleichzeitig entweicht ein farbloses, ätherartig riechendes, mit stark leuchtender Flamme brennbares, in Wasser unlösliches, in Alkohol wenig lösliches Gas; dagegen wird dieses Gas von rauchender Schwefelsäure und ammoniakalischem Kupferchlorür fast vollständig absorbirt. Hiernach charakterisirt es sich als Aethylen. Die Einwirkung des Metalles auf das Bromür findet bei Anwendung von absolutem Alkohol in der Kälte gar nicht Statt, sondern nur, wenn man bis zum Sieden erhitzt. Der Alkohol muss daher wasserhaltig sein. Auch Amylalkohol sowie Essigäther begünstigen den Angriff des Metalles. — Magnesium, statt des Zinks angewendet, zeigt weder in der Kälte noch in der Wärme, weder unter Zusatz von Alkohol noch von Essigäther, Amylalkohol etc. irgend welche Einwirkung. Eine Legirung von Natrium und Zink, welche reich an Natrium ist, wird durch eine alkoholische Lösung von Aethylenbromür in der Kälte und in der Wärme nur schwach angegriffen. Diese unvollkommenen Beobachtungen theilt Vf. mit, um sich die Fortsetzung dieser Untersuchung zu sichern. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 549.)

Le Bel, Verfahren zur *Darstellung von activem Amylalkohol*. Vf. hebt hervor, dass die von den verschiedenen Vfn. für die Rotationsvermögen der Amyläther gegebenen Werthe ohne Bedeutung sind, da erstens die käuflichen Alkohole nicht dasselbe Rotationsvermögen besitzen, ferner gewisse Reagentien das Rotationsvermögen zerstören, und endlich die meisten Säuren sich vorwiegend mit dem einen der beiden Alkohole verbinden. In dieser letzteren Hinsicht führt Vf. an, dass Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Weinsäure sich vorwiegend mit dem inactiven Alkohol verbinden, während Schwefelsäure und Valeriansäure sich eher mit dem activen Alkohol zu verbinden scheinen. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 542; Ber. Chem. Ges. **7**. 824.)

C. E. Groves, Bequeme Darstellung von *Aethylchlorür*. Leitet man in eine siedende Lösung von Chlorzink in der doppelten Menge Alkohol Salzsäuregas, und versieht den Apparat mit einem Rückflusskühler, so bildet sich reines Aethylchlorür, welches entweicht, während der Alkohol so lange zurückfliesst, bis er vollständig ätherificirt ist. In gleicher Weise lassen sich Methylalkohol, Amylalkohol in die entsprechenden Chlorüre umwandeln;

Phenol und Kresol aber bleiben unangegriffen. (Chem. N. **29**. 212; J. Chem. Soc. [2] **12**. 636.)

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Ueber die Einwirkung des *Kupferzinkelementes auf Chloräthylen und Chloräthyliden*. Die erstere Verbindung gab, mit dem mit Alkohol benetzten Elemente bis nahe zum Siedepunkte erhitzt, C_2H_3O . ClZn, unter Entwickelung von Aethylhydrid u. etwas Aethylen. Das Chloräthyliden entwickelt unter gleichen Bedingungen nur sehr wenig Gas, und es bildet sich kein Zinkchloräthylat. (Chem. N. **29**. 212; Ber. Chem. Ges. **7**. 741; J. Chem. Soc. [2] **12**. 615.)

E. Reboul, *Aether des normalen Propylglykols*. (Vgl. hierüber die kurze Bemerkung am Schlusse einer früheren Mittheilung des Vfs., C.-Bl. 1874. 499.) Das normale Propylenbromür, $CH_2Br — CH_2 — CH_2Br$, welches bei 165° (corr.) siedet, wird sehr leicht durch essigsaures Kali in alkoholischer Lösung angegriffen. Die Reaction, welche nach etwa 20 Stunden vollendet ist, geht ebenso gut in einem Kolben mit Rückflusskühler als auch in geschlossenen Röhren bei der Temperatur des Wasserbades von Statten. 170 Grm. Bromür werden in dieser Weise mit 180 Grm. essigs. Kali und 350 Grm. Alkohol von 82° behandelt. Das dabei abgeschiedene Bromkalium wird mit absolutem Alkohol gewaschen und dieser dem Reactionsproducte hinzugesetzt. Im Oelbade destillirt man hierauf den Alkohol ab. Sobald derselbe nahezu vollständig entfernt ist, decantirt man von einer neuen abermals ausgeschiedenen Menge Bromkalium und destillirt im Oelbad weiter, indem man das, was zwischen 205 und 215° übergeht, besonders auffängt. Diese Flüssigkeit rectificirt destillirt vollständig zwischen 208 und 211° über und besteht fast aus reinem Propylendiacetat, welches höchstens Spuren von Monoacetat enthält. Man erhält auf diese Weise etwa 111 Grm., und die Menge des Bromkaliums beträgt 185 Grm., d. h. beinahe die theoretische Menge. Jene 111 Grm. werden durch krystallisirtes Barythydrat verseift. Eine geringe Menge überschüssigen Baryts entfernt man durch Kohlensäure und überlässt das Ganze der Ruhe. Man decantirt dann die aufschwimmende Lösung von dem reichlichen Absatze des essigsauren Baryts, welchen man mit absolutem Alkohol wäscht; letzterer wird der in dem Wasserbade concentrirten Lösung des Propylglykols hinzugefügt. Sobald sich beim Concentriren neue Mengen von Acetat abscheiden, verfährt man in gleicher Weise und destillirt schliesslich die vereinigten alkoholischen Lösungen im Oelbade, wobei, sobald der Alkohol übergegangen ist, das Thermometer rasch bis 210° steigt. Man sammelt das, was zwischen 210 und 230° übergeht, gesondert auf und rectificirt das Destillat, welches fast ganz aus reinem Normalglykol besteht. Auf diese Weise erhält man 42—43 Grm.

Der *normale Propylglykol*, $CH_2 . OH — CH_2 — CH_2 . OH$, ist eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit von süsslichem Geschmacke; spec. Gew. 1,053 bei 19°, siedet bei 216° (corr.), ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. — Das *Diacetat*, $CH_2 . C_2H_3O_2 — CH_2 — CH_2 . C_2H_3O_2$, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwach essigartigem Geruche; spec. Gew. 1,070 bei 19°, löst sich in 8—10 Volumen Wasser u. siedet bei 209—210° (corr.). — Das *Dibenzoat*, $CH_2 . C_7H_5O_2 — CH_2 — CH_2 . C_7H_5O_2$, erhält man leicht in fast theoretischer Menge durch Erhitzen von 2 Mol. benzoësaurem Silber mit 1 Mol. Normalbromür unter Zusatz von wasserfreiem Aether; es bildet schöne blättrige Krystalle, schmilzt bei +53°, erstarrt aber erst weit unterhalb dieser Temperatur und oft erst nach langer Zeit. Vf. hat es in dieser Weise drei Tage lang bei +23° in geschmolzenem Zustande erhalten, erst am vierten Tag erstarrte die Masse, wobei die Temperatur auf +53° steigt. Durch Baryt spaltet es sich in Benzoat und normalen Propylglykol. — *Valerine*. Valeriansaures Silber mit Propylenbromür und Aether erhitzt giebt ein Gemenge von zwei Propylenvalerinen, welche man durch fractionirte Destillation trennen kann. Das Monovalerin siedet bei 260°, das Divalerin bei 280°; beide sind ölige Flüssigkeiten, in Wasser unlöslich, von unangenehmem baldrianartigen Geruch. — *Chlorhydrine*. Durch Erhitzen von mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem normalen Propylglykol erhält man zwei Chlorhydrine: das Dichlorhydrin, bei 118° siedend, und das Monochlorhydrin, bei 162° siedend; beide in nahezu äquivalenter Menge. Das erstere ist das normale Propylenchlorür, welches Vf. schon früher durch Wechselzersetzung vom normalen Propylenbromür und Quecksilberchloryd erhalten hat. Das letztere, $CH_2 . OH — CH_2 — CH_2Cl$, ist eine farblose ölige Flüssigkeit; spec. Gew. 1,132 bei 17°; Siedep. 160° (corr.); löslich in Wasser, aber nicht in allen Verhältnissen. — *Normales Propylenoxyd* und *Polyoxypropylene*. Das Propylenmonochlorhydrin wird durch conc. siedende Kalilauge nur langsam angegriffen. Nach Verlauf einer Viertelstunde findet sich in der abgekühlten Vorlage eine wässrige Flüssigkeit condensirt, welche, über kohlensaurem Kali rectificirt, ein wenig Propylenoxyd liefert, während mehr als die Hälfte des Productes über der öligen Pottaschenschicht in dem Destillationsgefässe verbleibt. Auf diese Verbindung wird Vf. später noch einmal zurückkommen. Als man zur Zersetzung des Monochlorydrines festes Kali anwandte, trat eine lebhaftere Wirkung ein. Man erhielt überdestillirendes Propylenoxyd und aus dem Rückstande schied sich auf Zusatz von Wasser eine reichliche Menge eines Oeles ab, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach der Verdunstung des Aethers wurde destillirt, wobei man eine bei 160—170° siedende Flüssigkeit erhielt, welche der Analyse zufolge nichts Anderes als *Dioxypropylen*,

gemischt mit einer reichlichen Menge unveränderten Monochlorhydrins, war. Zwischen 170—320° ging Nichts über. Der grössere Theil des Productes, welcher bei dieser Temperatur noch zurückblieb, war ein Gemenge polymerer Propylenoxyde. — Was das Propylenoxyd selbst betrifft, so ist es eine sehr leicht bewegliche, farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, in Wasser in allen Verhältnissen löslich, siedend bei 50°, energisch mit Brom sich verbindend. (C. r. **79**. 169.)

E. Neison u. **J. Bayne**, Vorläufige Mittheilung über *Ipomansäure*. Durch Vergleichung der Sebacinsäure mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Jalapin von Mayer dargestellten Ipomansäure schliessen die Vff., dass beide Säuren identisch sind. (Chem. N. **29**. 259; Ber. chem. Ges. **7**. 826.)

C. R. A. Wright und **F. Lambert**, Ueber die *isomeren Terpene* und deren Abkömmlinge: *Cajeputol*. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 619; C.-Bl. 1874. 375.)

C. R. A. Wright, Einwirkung von *Phosphorpentasulphid auf Terpene* und deren Abkömmlinge: *Citronellol, Cajeputol*. (Jorn. Chem. Soc. [2] **12**. 620.)

Ch. T. Kingzett, *Ozon* als Mitwirker bei der *Oxydation ätherischer Oele*. (Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 511.)

H. Plascuda und **Th. Zincke**, Ueber *Derivate des Benzyltoluols und der Tolylphenylketone*. Die Vff. haben schon früher (C.-Bl. 1873. 580) gezeigt, dass Zincke's Benzyltoluol mindestens zwei isomere Modificationen enthält. Sie theilen jetzt weitere darauf bezügliche Facta mit. (Ber. Chem. Ges. **7**. 982.)

H. Plascuda, Ueber *α-* und *β-Benzoylbenzoësäure*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 986.)

D. Tommasi, Einwirkung von *Benzylchlorür auf Campher*. Vf. hat die in seiner ersten Mittheilung (C.-Bl. 1874. 280) erwähnten Kohlenwasserstoffe analysirt. Der bei 151—152° siedende giebt Zahlen für die Formel $C_{10}H_{14}$ oder $C_{10}H_{16}$; der bei 162—164° siedende scheint ein Gemenge zu sein; der bei 176—178° siedende scheint eine Sauerstoffverbindung $C_7H_{10}O$ zu sein; der bei 189—190° siedende $C_{10}H_{14}O$. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **21**. 551.)

Barth und **Senhofer**, Ueber die *Constitution der Dioxybenzoësäure*. Beim Erhitzen des Kalisalzes dieser Säure mit Cyankalium entsteht ein Dicyanbenzol, identisch mit dem schon bekannten, von Irelan und Garrick dargestellten. Dieses Dicyanbenzol lieferte wider Erwarten aber nicht Terephtalsäure, sondern Isophtalsäure; bei näherer Untersuchung zeigte es sich auch, dass die Säure von Irelan und Garrick nicht wie angegeben Terephtalsäure, sondern Isophtalsäure war. Die Identität wurde durch die Löslichkeit der freien Säure, die Löslichkeit und den Krystallwassergehalt des Barytsalzes, und die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Methyläthers festgestellt. Nach den bisherigen Annahmen wäre demgemäss Dioxybenzoësäure 1 . 3 . 5. Die Vff. discutiren dann noch einige zu Tage getretene Widersprüche in Bezug auf Ortsbestimmungen, unterziehen die Reactionen mit Cyankalium, ameisensaurem Natron und schmelzendem Kali einer Kritik, und kommen schliesslich zur Annahme, dass, wenn man Umlagerungen nicht concediren will, unter gewissen Voraussetzungen für die Dioxybenzoësäure auch die Stellung 1 . 2 . 3 vertheidigt werden kann. (Wien. Akad. Anz. 1874. 164.)

Senhofer hat nach der schon mehrfach mit Erfolg angewendeten Methode durch Erhitzung von Benzol, Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren eine *Benzoltrisulphosäure* dargestellt, die aus dem Bleisalze abgeschieden, im Vacuum über Schwefelsäure in strahlig-krystalinischen Massen erhalten wird und bei 100° noch 3 Mol. Krystallwasser zurückhält, die ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden können. Die Säure liefert grösstentheils gut krystallisirte Salze, namentlich das Kalisalz krystallisirt in prachtvollen grossen, wohl ausgebildeten, schiefen Prismen. Beim Schmelzen mit Kali sowohl als auch beim Erhitzen mit Cyankalium, erhält man daraus krystallinische, wahrscheinlich neue Substanzen, die den Gegenstand späterer Mittheilungen ausmachen sollen. (Wien. Akad. Anz. 1874. 164.)

D. Tommasi, Einwirkung von *Ammoniak auf das Phenyl- und Kresyl-Chloracetamid*. Wie bekannt, tauschen viele Chlor-, Brom- oder Jodderivate bei der Einwirkung von Ammoniak ein oder mehrere Atome Halogen gegen ein oder mehrere Gruppen NH_2 aus. Dies ist z. B. der Fall für die Chloressigsäure, welche mit Ammoniak Glykokoll giebt:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CO—HO\end{matrix} + 2NH_3 = NH_4Cl + \begin{matrix}CH_2—NH_2\\CO.HO\end{matrix};$$

ebenso erhält man aus Chloracetamid Amidoglykolamid:

$$\begin{matrix}C(CH_2Cl)O\\NH_2\end{matrix} + 2NH_3 = NH_4Cl + \begin{matrix}C(CH_2NH_2)O\\NH_2\end{matrix}.$$

Hiernach war es interessant, die Einwirkung des Ammoniaks auf das Phenyl- u. das Kresyl-Chloracetamid zu untersuchen und zu sehen, ob man etwa Verbindungen wie die folgenden erhalten würde:

$$\begin{matrix}C_6H_5.H\\CH_2NH_2—CO\end{matrix}\Big\}N \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_7H_7.H\\CH_2NH_2—CO\end{matrix}\Big\}N.$$

Der Versuch hat ergeben, dass das Ammoniak unter den Umständen, unter welchen Vf. arbeitete (Ammoniak gelöst in wässerigem Alkohol) sich wie ein Metalloxydhydrat verhielt, indem es das Halogen durch Hydroxyl ersetzte, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.H\\CH_2Cl—CO\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_5.H\\CH_2OH—CO\end{matrix}\right\}N$$

Phenylchloracetamid. Neue Verbindung.

Es ist möglich, dass man unter Anwendung von absolutem Alkohol eine Substitution des Halogens durch NH_2 erzielen wird. Ferner lässt sich voraussehen, dass man mit gasförmigem Ammoniak oder mit Ammoniakflüssigkeit wiederum verschiedene Reactionen erhalten wird.

1. *Phenyl-Chloracetamid.* Um das Hydroxylderivat dieser Verbindung zu erhalten, verfährt man folgendermaassen. Man erhitzt in einem langhalsigen Ballon, der mit einem Gasableitungsrohre verbunden ist, Phenyl-Chloracetamid mit einer überschüssigen gesättigten Ammoniaklösung in 40—50 proc. Alkohol im Wasserbade. Nach einer Stunde beobachtet man eine krystallinische Kruste von Chlorammonium an der Wand des Ballons, welche rasch an Stärke zunimmt. Wenn dies nicht mehr der Fall ist, was in der Regel nach 24 Stunden eintritt, so entfernt man den Ballon aus dem Wasserbade und bringt ihn in eine Kältemischung, um den grössten Theil des Salmiaks durch Krystallisation abzuscheiden; die filtrirte Flüssigkeit vermischt man mit einer überschüssigen Menge von kaltem Wasser, wodurch sich ein sehr dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Product abscheidet. Dieses wäscht man mit destillirtem Wasser, bis alles Chlorammonium entfernt ist, darauf mit wässerigem und zuletzt mit absolutem Alkohol. Das so gereinigte Product wird mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt, wodurch man eine dicke Flüssigkeit erhält, welche beim Erkalten zu einer schwach gelblich gefärbten, leicht zerreiblichen Masse erstarrt, die einige Aehnlichkeit mit Colophonium hat. Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes gab Zahlen, welche der Formel $C_8H_{11}NO_2$ entsprachen. Man kann es als ein Phenyl-Chloracetamid betrachten, in welchem 1 Atom Chlor durch Hydroxyl vertreten ist:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5H\\CH_2Cl—CO\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5H\\CH_2OH—CO\end{matrix}\right\}N$$

Phenyl-Chloracetamid. Neue Verbindung.

Den analytischen Daten zu Folge hält der Körper selbst bei 100° immer noch 1 Mol. Wasser zurück; seine wahre Formel ist daher $\left.\begin{matrix}C_6H_5.H\\CH_2OH—CO\end{matrix}\right\}N,H_2O$. Dieses Molekül Wasser kann dem Körper nicht entzogen werden, ohne dass er sich theilweise zersetzt. Vf. nennt ihn *Phenylhydroxylacetamid.* Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, zersetzt sich mit siedendem Wasser in eine ölige, in Wasser unlösliche, Lackmus schwach bläuende Substanz und wird auch durch Kali, Natron oder Baryt zersetzt, ohne Entwickelung von Ammoniak. Vf. hat durch Versuche gezeigt, dass das bei dieser Zersetzung auftretende Product Anilin ist. Das Phenylhydroxylacetamid löst sich leicht in Eisessig; Wasser schlägt aus dieser Lösung eine weisse flockige Substanz nieder, welche sich auf Zusatz von Ammoniak vermehrt und unlöslich in einem grossen Ueberschusse von Ammoniak ist. Durch Salpeters. wird es in der Wärme unter Entwickelung rother Dämpfe angegriffen. Setzt man Wasser zu dem hierdurch entstehenden Producte, so erhält man einen reichlichen hellgelben Niederschlag; dieser auf einem Filter gesammelt und bei 100° getrocknet giebt ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver. Die salpeters. Lösung, mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt, trübt sich nicht, woraus folgt, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure keine Oxalsäure entsteht. Das Phenylhydroxylacetamid ist selbst in concentrirter u. siedender Chlorwasserstoffsäure unlöslich, ebenso in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; in heisser Schwefelsäure dagegen löst es sich mit brauner Färbung, und diese Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser nicht, selbst wenn man sie durch Ammoniak alkalisch macht. Es ist unlöslich in Aether und in Alkohol nur wenig löslich. Auch Acetylchlorür zeigt keine Einwirkung. Eine Lösung von salpetersaurem Silber wird dadurch nicht reducirt. Der Schmelzp. ist 65°, doch erst bei 115° wird es vollkommen flüssig. Das Phenylhydroxylacetamid ist isomer mit dem Phenylglykokoll:

Phenylglykokoll $\begin{matrix}CH_2.—NH_2\\|\\CO—O.C_6H_5\end{matrix}$ Phenylhydroxylacetamid $\left.\begin{matrix}C_6H_5.H\\CH_2OH—CO\end{matrix}\right\}N.$

2. *Kresyl-Chloracetamid.* Die Hydroxylverbindung dieses Körpers erhält man auf ganz analoge Weise wie die vorige. Vf. nennt dieselbe *Kresyl-Hydroxylacetamid* und giebt folgende Eigenschaften für dasselbe an: es ist unlöslich in kaltem Wasser, wird durch siedendes theilweise zersetzt unter Entstehung geringer Mengen einer Substanz, welche nach

Toluidin riecht und Lackmuspapier schwach bläute, durch Kali, Natron und Baryt wird es in der Wärme viel leichter zersetzt als durch Wasser; von Salpetersäure wird es in der Kälte langsam, in der Wärme lebhaft angegriffen, unter Entstehung einer gelben, im Wasser unlöslichen Verbindung. Es ist unlöslich in kalter und warmer Chlorwasserstoffsäure, dagegen ziemlich löslich in warmer Schwefelsäure; der Schmelzp. liegt bei 70°, doch wird es erst bei 130° vollkommen flüssig. 6 Stunden lang bei 120° getrocknet, ergab es bei der Analyse die Formel $C_9H_{13}NO_3, {}^1/_2 H_2O$. Die rationelle Formel der Verbindung würde also sein $\left.\begin{matrix} C_7H_7.H \\ CH_2-OH-CO \end{matrix}\right\}N.H_2O + {}^1/_2$ aq. Es ist wahrscheinlich, dass das Kresyl-Hydroxylacetamid isomer mit einem Kresylglykokoll ist; es ist aber auch möglich, dass es ein Kresylderivat des Glykolamids ist, und in diesem Falle würde seine Formel

$$\begin{matrix} CH_2.OC_7H_7 \\ | \\ CO-NH_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CO-NH.C_7H_7 \end{matrix}$$

sein. — Vor einiger Zeit hat Vf. mitgetheilt, dass er durch Einwirkung von Chloracetylchlorür, $CH_2.Cl-CO,Cl$, auf Naphtylamin (C.-Bl. 1873. 470) eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7.H \\ CH_2Cl-CO \end{matrix}\right\}N$ erhalten habe. Da dieses Naphtyl-Chloracetamid die nämliche Constitution hat, wie das Phenyl- und Kresylchloracetamid, so glaubte Vf., dass es durch eine alkoholische Lösung von Ammoniumhydrat ebenfalls sein Chlor durch Hydroxyl austauschen würde, unter Entstehung einer Verbindung, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7.H \\ CH_2OH-CO \end{matrix}\right\}N$, allein merkwürdiger Weise wirkt das Ammoniak auf diesen Körper gar nicht ein, wenigstens nicht bei 40—50° und bei gewöhnlichem Drucke. Es ist möglich, dass man unter anderen Umständen auch ein Hydroxylderivat des Naphtyl-Chloracetamides erhalten wird. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22.** 2; J. Chem. Soc. [2] **12.** 623.)

Vignon, Untersuchungen über den *Mannit:* Historisches, theoretische Betrachtungen, Methoden zur Bestimmung des Rotationsvermögens, Constatirung des Rotationsvermögens, Bestimmung des Molecular-Rotationsvermögens. — *Mannitan:* Historisches, neue Methode zur Darstellung desselben, Eigenschaften. — *Nitromannitan.* — Einwirkung des *Wassers auf Mannit* in geschlossenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen. (Ann. Chim Phys. [5] **2.** 433; vergl. C.-Bl. 1874. 225.)

Ad. Baeyer und **H. Caro,** Synthese von *Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure: Oxyanthrachinon* aus Phtalsäure u. Phenol; *Erythroxyanthrachinon;* Phtalsäure und Brenzkatechin; Phtalsäure und Hydrochinon; Phtalsäure u. andere Benzolderivate. Hierauf folgen theoretische Betrachtungen über die genannten und andere Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. **7.** 968.)

Hlasiwetz und **Habermann,** Notiz über das *Gentisin (Gentianin).* (Vergl. die kurze Notiz auf S. 375.) 1. Theil. In dieser Abhandlung wird nachgewiesen, dass diese nach der zuerst von Baumert aufgestellten Formel $C_{14}H_{10}O_5$ zusammengesetzte Verbindung unter dem Einflusse des schmelzenden Kalihydrates in Phloroglucin, Essigsäure und eine Säure von der Formel $C_7H_6O_4$ zerfällt. Diese Säure ist nicht identisch mit einer der schon bekannten Isomeren dieser Formel (Dioxybenzoësäure, Protokatechusäure, Oxysalicylsäure, Hypogallussäure) und wird daher als *Gentisinsäure* bezeichnet. Sie ist gut krystallisirt, liefert charakteristische Reactionen und zersetzt sich bei der trocknen Destillation glatt in Kohlensäure und in die krystallinische Verbindung $C_6H_6O_2$, welche ihrestheils isomer, aber auch nicht identisch ist mit dem Resorcin, Hydrochinon oder Brenzkatechin. Die *Pyrogentisinsäure* genannte Verbindung ist schon darum bemerkenswerth, weil nach den bisher geltenden Ansichten eine vierte, von der gewöhnlichen Benzolformel abgeleitete Verbindung $C_6H_6O_2$ nicht möglich sein sollte. Die Pyrogentisinsäure giebt bei der Oxydation Chinon. Die Fortsetzung der Arbeit wird die Constitution dieser neuen Verbindungen, sowie die des Gentisins zum Gegenstande haben. (Wien. Akad.-Anz. 1874. 163.)

G. S. Johnson, Ueber *Albuminverbindungen.* Das Weisse vom Ei wurde in einen Dialysator gebracht und dieser auf sehr verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,0025) schwimmen gelassen; nach 24 Stunden war das Eiweiss in ein halb durchsichtiges Gelatin verwandelt, das im Vacuum getrocknet und analysirt 6,796 p. c. Salpetersäure enthielt. Die Verbindung $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{23}.2HNO_3$ erfordert 7,24 p. c. — Salz-, Schwefel-, Ortho- u. Metaphosphorsäure liefern unter gleichen Umständen dem Nitrate analoge Substanzen. Es ist bemerkenswerth, dass die erwähnten Verbindungen nur mittels Dialysirens, nicht aber durch directes Vermischen von Eiweiss und Säure erhalten werden. (Chem. News **29.** 259; Ber. Chem. Ges. **7.** 826.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Perret, Ueber die Bereitung der *Diastase.* Frisches Malz wird mit seinem 6 fachen Volumen kalten Wassers übergossen und 24 Stunden lang stehen gelassen, darauf langsam bis auf 70° erhitzt. Der grösste Theil des Albumins coagulirt hierbei. Die Flüssigkeit wird dann so rasch wie möglich mit Hülfe von Ventilatoren abgekühlt und in flachen Gefässen bei einer Temperatur, die nicht höher als 50° sein darf, schnell verdampft. Sobald die Flüssigkeit auf ein möglichst kleines Volumen reducirt ist, übergiesst man sie mit der 6 fachen Menge starken Alkohols, der 1 p. c. Aether beigemischt enthält. Hierdurch schlagen sich Diastase, Salze und noch uncoagulirte Eiweisskörper nieder, während das Fett in Lösung bleibt. Der Niederschlag kann schon benutzt werden, doch hält er sich nicht. Man presst ihn aus und übergiesst ihn mit seinem doppelten Volumen kalten destillirten Wassers. Das Eiweiss, durch den Alkohol unlöslich geworden, bleibt zurück. Nach 2stündiger Maceration filtrirt man, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser und concentrirt das Filtrat, welches jetzt die Diastase in fast reinem Zustande enthält, worauf man sie durch absoluten Alkohol niederschlägt. Sie erscheint hier in weissen lichten Flocken, welche sich beim Umschütteln zusammenballen. Mit etwas Alkohol gewaschen und getrocknet erscheint sie dann hellgelb u. besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Soll sie benutzt werden, so muss man sie zuerst wenigstens 1 oder 2 Stunden lang mit Wasser in Berührung lassen, damit sie wieder aufquillt und sich dann löst. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20.** 43.)

de Vrij, Ueber das *Chinamin.* Dieses von Hesse (C.-Bl. 1872. 341) angegebene neue Alkaloid der Chinarinde hat Vf. in einer rothen Chinarinde, welche von Pflanzungen zu Rungbee am Fusse des Himalaya stammte, aufgefunden. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20.** 29.)

de Vrij, Ueber das *Ammoniak als normalen Harnbestandtheil.* Roucher hat in einer Sitzung der pharm. Ges. zu Paris als wenig bekanntes Factum mitgetheilt, dass der Urin in der Blase und in den Nieren als normalen Bestandtheil Ammoniaksalze enthält. Vf. erinnert daran, dass er dies bereits vor 20 Jahren in einem holländischen medicinischen Journale publicirt habe. Da die saure Reaction des normalen Harnes die Bestimmung der Phosphorsäure mittels Magnesiasalz verhindert, neutralisirte er den frischen Harn durch zweifach kohlensaures Natron, filtrirte, setzte dann eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu und beobachtete, nachdem er die Wände des Glases mit einem Glasstabe berührt hatte, das charakteristische Auftreten der feinen Linien von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia. Veranlasst durch obige Bemerkung hat Vf. diese Versuche neuerlich mit ganz demselben Resultate wiederholt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20.** 30.)

J. Dewar und **J. G. Mc. Kendrick,** Ueber die *physiologische Wirkung des Lichtes* (Chem. N. **29.** 257.)

Th. R. Ogilvie, Analyse einiger Proben von *conservirtem Fleische.* (Chem. N. **29.** 255.)

J. Horsley, Ueber den Werth der *Milch* als Nahrungsmittel. (Chem. N. **29.** 224.)

A. v. Schrötter, *Wasserstoffsuperoxyd als Cosmeticum.* Vf. hat ein unter dem Namen „*Eau fontaine de jouvence golden*" seit längerer Zeit im Handel vorkommendes Cosmeticum, von dem eine ungefähr 140 C.-C. enthaltende Flasche 7 Fl. kostet, untersucht und gefunden, dass es nichts Anderes als ein stark verdünntes u. schwach angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd war. (Ber. Chem. Ges. **7.** 980.)

7. Analytische Chemie.

E. Nicholson, Apparat zur *volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure.* (Chem. N. **29.** 245.)

Schlagdenhauffen, *Bestimmung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22.** 16.)

E. Sonstadt, Ueber die *Trennung von Calcium und Magnesium.* Vf. hat gefunden, dass jodsaures Calcium fast unlöslich ist in einer gesättigten Lösung von jodsaurem Kalium, während das jodsaure Magnesium durch Calciumjodat gefällt wird. Hierauf gründet er seine Methode zur Trennung der beiden Oxyde. (Chem. N. **29.** 209.)

E. J. Maumené, Neue Methode zur *Bestimmung der Metalle oder der Oxyde.* (C. r. **79.** 179.)

A. Dupré, Ueber die *Bestimmung des Alauns im Brode.* (Chem. N. **29.** 233.)

E. J. Maumené, *Bestimmung des Gerbstoffes in den Weinen.* (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22.** 41.)

8. Technische Chemie.

C. W. Vincent, Ueber einige neue *Processe zur Fabrication von Soda.* Vortrag, geh. in der Society of arts. (Chem. N. **29.** 210.)

G. H. Adrian, Ueber *dendritische Flecken auf Papier.* Derartige Flecken bestehen

nach der Untersuchung des Vfs. aus Schwefelkupfer mit einem Kerne von metallischem Kupfer; Vf. schreibt dieselben der Behandlung der Papiermasse mit Antichlor im Bleichprocesse zu. (Chem. N. **29**. 259.)

S. L. Davies, *Restitution des verbrannten Stahles.* Dieser kann durch Glühen u. Eintauchen in ein Gemisch von Harzöl und Paraffinrückständen, dann durch Wiedererhitzen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise wieder in guten Stand gebracht werden. (Chem. N. **29**. 284.)

E. Vitzebert, *Unterscheidung der Fasern des neuseeländischen Flachses von denen des Hanfes* etc. Man taucht das zu untersuchende Gewebe in eine wässerige Lösung einer Anilinfarbe (Fuchsin, Anilinblau etc.), welche ungefähr 1 Decigrm. Farbstoff im Liter enthält. Man lässt beide einige Stunden in der Kälte in Berührung oder einige Secunden bei 70—80°, wäscht mit Wasser und untersucht den Stoff. Alle Fasern des neuseeländischen Flachses sind stark gefärbt, während die des Hanfes, Flachses etc. weiss geblieben sind. Diese Prüfungsmethode ist weit empfindlicher als die mit Salpetersäure. Auch lässt sie sich ebenso gut auf gebleichte wie auf ungebleichte Stoffe anwenden. Wenn man nach der Behandlung mit dem Farbstoffe das Gewebe mit Seifenwasser wäscht, so ist die Differenz in der Farbe noch auffallender, indem der Hanf etc. sehr weiss, der neuseeländische Flachs stark roth erscheint. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **21**. 545.)

Studien über die Bildung von Steinsalz,

von

R. Helmhacker.

(Schluss.)

Im Sommer wird aus der Salzsoole Steinsalz abgeschieden, deshalb steigt in dieser Jahreszeit die Menge des gelösten Chlormagnesiums. Im Winter wird Kieserit abgelagert, welcher sich in den oberen Schichten im Sommer entweder wieder löst oder in $MgCl_2$ umsetzt.

Die Salzsoole des Eltonsee's besteht:

	im April nach Göbel	August Erdmann	October G. Rose
aus NaCl	13,124 p. c.	7,451	3,83
MgCl	10,542 „	16,280	19,75.

Durch die Analyse wird der Vorgang der Salzausscheidung hinreichend erklärt: Je reicher die Soole an $MgCl_2$ wird, desto weniger kann sie NaCl lösen, welches sich abscheiden muss. Die Zuflüsse des See's bringen demselben immer frische Salzlösungen, die sie der kaspischen Formation entnehmen, da sie verdünnte Salzsoole führen, welche arm an Clornatrium, desto reicher aber an anderen Salzen ist.

Es besteht das Flüsschen Charazucha; der Bach Gorjkij Jeryk neben Wasser aus:

NaCl	4,065 p. c.	1,683 p. c.
$MgCl_2$	0,520 „	0,165 „
$CaO\,SO_3$	0,124 „	
$MgO\,SO_3$	0,283 „	
$CaCl_2$		0,275 „

Das Chlorkalium des Gorjkij Jeryk bildet sich im Steppboden durch Umsatz der Chloride mit kalkigen Gesteinen.

Im Eltonsee ist also ein in Bildung begriffenes Salzlager vorhanden; der bedeutendste Theil des reinen Steinsalzes hat sich schon am Seeboden aus der Soole ausgeschieden und im See ist nur noch der Rest der Soole, welche die leichtlöslichen Salze enthält, vorhanden.

Merkwürdig ist die Erscheinung im Eltonsee, dass sich dessen rosenrothe Farbe seit Mai 1873 in eine grünliche umgeändert hat.

Die Salzgewinnung im Eltonsee verringert sich jährlich (im Jahre 1871 war sie 132,000 Zoll-Ctr. = 400,000 Pud), weil die Concurrenz des Baskuncakskoj-See's eine immer bedeutendere wird, welchen man immer mehr würdigt. Dem Eltonsee geht sein früher durch die halb monopolisirende Salzgewinnungs-Administration erworbener Ruf nach und nach verloren, weil der concurrirende See natürliche günstigere Verhältnisse zur Salzgewinnung darbietet.

Auch liegt der Elton um 7 Myriameter weiter von der Wolga als der Baskuncak, und wenn auch das Elton-Salz weisser als das vom Baskuncak ist, so ist dieses doch fester und enthält nicht so viel bittere Beimengungen (Magnesiasalze); was aber die Hauptsache ist, man muss am Elton bei der Salzgewinnung einige Kilometer weit vom Ufer fahren, wobei die Anschaffungen und Reparaturkosten der Netze, Schleppzeuge und Tauchvorrichtungen die Steinsalzgewinnung vertheuern, während beim Baskuncak das Steinsalz nur am Ufer gewonnen wird, wobei alle Hülfsvorrichtungen entfallen.

Der Baskuncakskoj-See ist von Vladimirovka an 6 Myriameter entfernt, ebenfalls östlich von der Wolga, liegt in den nördlichen Ausläufern des Balsoj Bogdo (grosser Bogdoberg) und ist bis 6 Kilomtr. breit.

Nach den Herbstregen bleibt der Baskuncak den Winter und Frühling über mit Wasser bedeckt, ohne selbst im strengsten Winter Eis anzusetzen. Zur Sommerzeit ist dagegen seine Oberfläche mit Steinsalz bedeckt, so dass der See förmlich mit Salz übereist ist, und wird über die Steinsalzdecke nach allen Richtungen mit Wagen gefahren. Nur an den Rändern des See's ist Salzsoole sichtbar, deren es aber allgemein viel weniger im Baskuncak als im vorbeschriebenen Elton giebt.

Die Salzdecke, mit welcher der See wie zugefroren erscheint, hat oberflächlich kleinere Unebenheiten, welche wahrscheinlich davon herrühren, dass die Salzsoole durch Winde getrieben auf die Salzdecke überfliesst und an solchen Stellen sich erhärtende Salzausscheidungen bilden. Auf der Salzdecke werden auch an verschiedenen Stellen kleine Oeffnungen bemerkt und am Seeboden auftretenden Quellen zugeschrieben; ferner sind unregelmässige, in allen Richtungen gehende Sprünge in der Salzdecke vorhanden. Durch die Oeffnungen und die Sprünge dringt die Soole hervor, und indem sie Salz ausscheidet, bildet sie auch über den Sprüngen niedrige, enge, hügelige Erhöhungen, die sich weit hinziehen. Gegenstände, welche in solche Salzsoole fallen, incrustiren sich in kurzer Zeit mit Salz und bilden ebenfalls Erhöhungen auf der Salzdecke. Hölzer, in die Salzsoole gesteckt, sind nach einem Monat gänzlich mit Salz inkrustirt.

Das Salz wird nur an jenen Stellen des Ufers gebrochen, von wo es leicht zu verfrachten ist. Die ausgehackten Räume überziehen sich schon im nächstfolgenden Sommer wieder mit neu angesetztem Salze, welches nach drei Jahren eine Mächtigkeit von 2 bis über 5 Decimtr. erlangt und abermals ausgehackt (gebrochen) wird.

Nach durchgehauener Salzdecke wird immer eine dünne Soolschicht angetroffen, unter der erst schwarzer Letten als Seegrund liegt.

Diese Salzdecke, welche mit einer Art spitziger Hacke und der Schaufel gewonnen wird, unterscheidet sich von jener des Eltonsee's auffallend durch die besondere Festigkeit ihrer oberen Schicht, so dass sie zu den weiteren Operationen (dem Waschen) mit Holzklötzen zerschlagen werden muss. Diese obere Hälfte der Salzdecke besteht aus vielen Lagen von krystallinischem Salz, welche durch sehr dünne Lettenlagen getrennt sind. Der untere Theil der Salzdecke stellt eine ungeschichtete, poröse, lockere, bläulichgraue Salzmasse vor, welche ein Aggregat von grossen (bis über 1 Centimtr. Kantenlänge messenden), halb durchsichtigen Steinsalzwürfeln ist. Solche Steinsalzwürfel sind in grosser Menge auch im schlammigen Letten des Seebodens vertheilt, zu welchem an solchen Stellen sich die lockere Salzkruste beinahe gänzlich annähert.

Beide Hälften der Salzdecke besitzen augenscheinlich verschiedene Bildungsumstände. Der Obertheil ist das Product von aufeinanderfolgenden Salzabscheidungen, wobei die sehr dünnen Lettenzwischenmittel die Unterbrechungen der Salzbildung andeuten.

Der untere Theil — die spätere Bildung — zeigt langsames Krystallisiren des Salzes an, die Zeit und Ruhe erfordert, welche eben unter der Salzdecke vorhanden ist. Die im Boden des Sees im Lettenschlamm vertheilten Steinsalzwürfel dürften durch ihre Schwere von der unteren lockeren Schicht herabgefallen sein.

Nun können die parallelen dünnen Mergelzwischenlagen im krystallinischen Steinsalz vieler Salzstöcke (so Wieliczka und andere) leicht ihre Erklärung finden! Wie leicht erklärlich erscheinen nun auch die Pseudomorphosen von Steinsalzkrystallen in den Schiefern und schieferigen Sandsteinen des Obertrias (Keuper) von Esslingen, Stuttgart, Tübingen, den Trias-Mergeln von Ips in Oberösterreich und an vielen anderen Orten, obwohl man deren Bildung auf andere ähnliche Art gedeutet hat! Im Baskuncakboden findet man die beste Andeutung der Erklärung solcher Bildungen.

Auch der Baskuncak-See ist auf gelblichbraunem sandigen Thon der Kaspischen Etage mit den zugehörigen Muschelresten aufruhend, welche keine besondere Mächtigkeit, wie am Elton, besitzen dürfte. Die Ufer des Sees sind reich an bitter-salzigen und an süssen Quellen, durch welche der See noch zur gegenwärtigen Zeit etwas Salz durch Auslaugung der Schichten der kaspischen Neogenetage erhält.

Die Nähe des triassischen Balsoj-Bogdo, welcher von oben nach unten aus Schichten von Kalkstein, grauen Thonen, Mergeln, gelben Sandsteinen, Conglomeraten, rothen Thonen und weissem Gyps besteht, dürfte besonders wegen des Gypses die Vermuthung angeregt haben, ob nicht das Steinsalz durch Auslaugung der triassischen Schichten in diesen Steppensee gelangt sei, wie dies auch für den Elton als Vermuthung aufgestellt wurde.

Doch lässt sich dies durch keine Beobachtung oder Thatsache erhärten, da keine Quelle nachweisbar ist, die im Triasgesteine entspringen würde.

Es wäre zu wünschen, dass durch Analysen der Baskuncak-Soole unsere Kenntnisse über dieses überraschende Beispiel eines in Bildung begriffenen oder halbfertigen Salzlagers erweitert würden. Andere Seen der Kirgisensteppe enthalten eine ähnlich gesättigte Salzsoole, wie die erwähnten. So der See Kygac bei der Mündung der Wolga, welcher enthält:

NaCl	10,74 p. c.
$MgCl_2$	9,71 „

nebst den andern unbeachtet gebliebenen Salzen.

Oder der See Tusly:

NaCl	18,00 p. c.
$MgCl_2$	5,73 „

und der See Bogdo:

NaCl	19,00 p. c.
$MgCl_2$	5,50 „

Es dürfte zur wissenschaftlichen Erforschung der Salzlagerbildung überhaupt kaum eine lehrreichere Gegend geben, als die ostrussischen Steppenländer.

Aus allen Salzseen Süd- und Südostrusslands werden jährlich (1871) an gefischtem Steinsalze und selbst abgesetztem (Samosadocnoj-) Salz $4^2/_3$ Millionen Zollctr. (14 Mill. Pud) gewonnen, nicht gezählt das Sudsalz aus den Salzquellen und das bergmännisch gewonnene Steinsalz, sowie ohne den Verbrauch der eingeborenen Bevölkerung.

Nordamerika besitzt auch einen mit Steinsalz nahe gesättigten See im Mormonenstaate, zwischen den Rocky mountains und der californischen Sierra Nevada liegend. Das aus demselben gewonnene Steinsalz ist ziemlich rein, da es 97 p. c. NaCl enthält.

Auch in den Wüsten Afrika's sind viele Salzseen als Reste von durch Hebung des Landes verschwundenen Meeren nachzuweisen.

Nirgends tritt aber die Bildung so deutlich zu Tage und kann auch leichter durch die schon geschehenen Beobachtungen erklärt werden, als eben am vermuthlichen Ostrande des verschwundenen sarmatischen Meeres in den Niederungen Südostrusslands und Westasiens.

Merkwürdig ist auch das etwa 450 Mtr. unter dem Meeresspiegel liegende todte Meer in Syrien. Die ganze syrische Niederung ist mit Salz imprägnirt, welches nach neueren Untersuchungen von FRAAS* (was aber noch mehr von der unmittelbaren Umgebung des See's gilt) aus den tiefsten Schichten der oberen Cretaceischen Formation (dem Cenoman) stammen soll.

Der in das todte Meer mündende Jordan, dessen Zufluss der Verdunstung des Wassers auf der Seeoberfläche entspricht, laugt die Schichten aus und bringt dem Wasserbecken immerfort neue Salze zu, wodurch dessen Salzgehalt im immerwährenden Steigen begriffen ist.

Das Jordanwasser enthält 9 Kilomtr. vor seiner Einmündung in den See folgende Salze gelöst:

NaCl	0,0525
$MgCl_2$	0,0250
KCl	Spuren
$CaOSO_3$ $MgOSO_3$	0,0075
Carbonate der Erden	0,0152
SiO_2 u. organische Stoffe	0,0050
zusammen	0,1052 p. c.

Das Jordanwasser führt also solche Salze, welche mehr den Mutterlaugen als den ersten Steinsalzabsätzen aus dem Meerwasser eigenthümlich sind.

Der Salzreichthum des todten Meeres ändert sich je nach der Jahreszeit; besonders im Frühlinge, wo das Wasser zunimmt, vermindert sich dessen Salzgehalt. Das spec. Gew. (1,172 nach HERAPATH, 1,185 nach BOOTH, 1,227 nach MUCKLE) ist demnach auch von der Jahreszeit und von dem Orte, wo es geschöpft wurde, abhängig.

Analysen des Seewassers ergaben 22 bis 26 p. c. gelöster Salze; das in demselben enthaltene $CaCl_2$ u. $AlCl_3$ ist erst durch Zersetzung der Chloride der Magnesia auf der Erdoberfläche mit Kalk und thonerdehaltigen Gesteinen entstanden.

Nach GMELIN enthält die Soole des todten Meeres in 100 Gewichtstheilen folgende Salze gelöst:

NaCl	7,078
$MgCl_2$	11,773
$CaCl_2$	3,214
KCl	1,674
$MnCl_2$	0,212
$AlCl_3$	0,090
$MgBr_2$	0,439
AmCl	0,008
$CaOSO_3$	0,053
	24,541 p. c.

* „Aus dem Orient."

Die Soole ist reich an Chlorkalium, überhaupt an leicht löslichen Salzen, und dürften am Seegrunde bereits mächtigere Steinsalzschichten und darüber schon Kieserit abgelagert sein, worauf der Vergleich der Zusammensetzung der Soole mit den Verdunstungsrückständen des Meerwassers nach den Versuchen Usiglio's hinweist.

Da das Flussgebiet des Jordans aus Kreidegebilden besteht, meistens Kalken und Mergel, von denen der Fluss alljährlich bei Ueberschwemmungen bedeutende Antheile als Schlamm wegführt und im See absetzt, so würden die am Seeboden vorhandenen Salzlager, falls sie sich daselbst wirklich vorfinden, mit Kalkschichten wechsellagern; eine eigenthümliche Vergesellschaftung von Gesteinen, die sonst genetisch in keinem Salzlager zusammen vorkommen könnten. Es ist das ein Fingerzeig, wie auch zum Salzlager natürlich gar nicht gehörige Bildungen in demselben angetroffen werden können.

Sehr merkwürdig ist auch der Oromiah-See im nordwestlichen Persien, dessen Länge 16 und dessen Breite 6 Meilen (österreichisch) beträgt. In der Umgebung des See's sind bedeutende Steinsalzlagerstätten mit sehr reinem Steinsalze, welche beinahe keine fremden Salze, als schwefelsaure Magnesia und schwefelsauren Kalk, enthalten. Die zu Tage ausgehenden Steinsalzlagerstätten werden durch Regenwasser ausgelaugt und die verdünnten Salzsoolen durch Zuflüsse dem See zugeführt.

Das Oromiah-Seewasser hat ein spec. Gewicht von 1,155 und besteht nach Hitchook aus beinahe reiner Steinsalzlösung:

$NaCl$	19,05
$MgCl_2$	0,52
$CaOSO_3$	0,18
$MgOSO_3$	0,80
H_2O	79,45
	100,00 p. c.

Man sieht aus der Zusammensetzung, dass die Soole keine solche ist, wie sie das Meerwasser liefert, da ihr Gehalt an reinem Chlornatrium ein bedeutender ist.

Die procentuellen Mengen der Salze des Seewassers betragen:

$NaCl$	92,70
$MgCl_2$	2,53
$CaOSO_3$	0,88
$MgOSO_3$	3,89
	100,00 p. c.

In den gelösten Salzen erreichen aber die leicht löslichen Nebensalze dennoch schon eine bedeutend grössere procentuelle Menge, als in den ursprünglichen Steinsalzlagerstätten enthalten sind, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass sich auch hier bereits Steinsalz absetzt, da sich sonst die leicht löslichen Salze in dem Seewasser nicht vermehren könnten.

Dadurch, dass der Oromiah-See kein ursprünglich salziges Wasser, also Meerwasser enthält, sondern dass sein Steinsalzgehalt aus wieder aufgelösten Steinsalzlagern herrührt, ist derselbe besonders interessant.

Es können sich nämlich am Seegrunde keine Gyps- oder Anhydritschichten absetzen, da ja nur wenig schwefelsaurer Kalk in Lösung sein konnte; und wenn zufälliger Weise der See austrocknen würde, wäre das Steinsalzlager als dessen Rest im Liegenden ohne Gyps- oder Anhydritschichten, ohne deshalb seine Ur-Abstammung aus dem grossen Weltmeere zu verlieren.

Durch Beachtung der jetzigen Verhältnisse würde sich das Vorkommen von Steinsalzlagern ohne Gyps- und Anhydritmassen ebenso leicht erklären lassen, wie

manche andere Phänomene, die uns ohne eingehenderes Studium der bestehenden Verhältnisse oder Gesetze nicht erklärbar wären, ausser durch Zuhilfenahme von Hypothesen, welche, oft an Ungereimtheiten hart angrenzend, der Wissenschaft mehr Schaden als Nutzen gebracht haben. (Oesterr. Ztschr. **22** 219. 229. 242. 251.)

Kleine Mittheilungen.

Verdichtung von Gasen und Flüssigkeiten durch Holzkohle, von MELSENS. Vf. sättigte Holzkohle, welche in eine knieförmig gebogene Röhre gefüllt war, mit trocknem Chlorgase. Die beiden Enden wurden sofort mit Siegellack verschlossen. Der längere Arm dieser Röhre, in welchem die Kohle sich befand, in einem Wasserbade erhitzt, lässt Chlor wieder gasförmig entweichen, und dieses sammelt sich in dem anderen Arme, welcher in eine Kälte erzeugende Mischung getaucht ist, unter dem zunehmenden Drucke zu einer Flüssigkeit. Es wurden so einige Cubikcentimeter flüssiges reines Chlor erhalten, welche aber, sobald die Röhre aus dem Wasserbade genommen wurde, von selbst aufwallten und von der Kohle wieder absorbirt wurden, so dass nun eine Art Reif in dem kurzen Arme zurückblieb. Diese Erscheinung lässt sich, so oft man will, wiederholen. Auf dieselbe Weise hat er Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoff, Aethylchlorür und Cyan durch Kohle kalt aufnehmen lassen, welche bei einer nicht höheren Temperatur als 100° wieder frei wurden, um sich zu einer Flüssigkeit zu verdichten. Er machte ferner die Erfahrung, dass poröse Kohle beim Absorbiren von Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Brom eine Temperaturerhöhung bewirke, welche er bei 1 Thl. Kohle und 7—8 Thln. Brom über 30° fand. In luftleeren Apparaten muss die Temperatur viel höher werden, zumal wenn die frisch geglühte Kohle in einem luftleeren Raume erkaltet ist. Die von der porösen Kohle absorbirten flüchtigen Flüssigkeiten, als Brom, Cyanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol werden nur theilweise frei bei einer Temperatur von 100° u. unter dem gewöhnlichen Drucke. Kohle, mit Alkohol gesättigt, giebt bei 100° kein Destillat. (Repert. Pharm. 1873. 598; Arch. Pharm [3] **4**. 459.)

Ausbeute eines Tellurerzes, von H. SCHNITZLER. Bei Verarbeitung von etwa 6 Pfd. Tellurerz erhielt Vf. nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure und dann durch wiederholtes Erhitzen mit Salpetersalzsäure, Eindampfen der Lösung, Fällen des Goldes mit Eisenvitriol in der Wärme, des Tellurs mit Schwefligsäuregas in der Wärme, Ausziehen des Chlorsilbers aus den Rückständen mit Ammoniakflüssigkeit und Reduction mit Zink: 128 Grm. reines Gold, 240 Grm. Tellur, 10 Grm. tellurhaltiges Selen, welches später gefällt wird, und 30 Grm. Silber. Das schwarze pulverige Tellur lässt sich in einem bedeckten Porcellantiegel bei ganz gelinder Hitze fast ohne Verlust zu einem Regulus von glänzendem Metalle schmelzen. Das Tellurerz wird von den österr. Bergämtern nach dem Goldgehalte verkauft; derselbe war in obigem Schliche zu etwa 120 Grm. angegeben. (Pol. J. **211**. 484.)

Technische Notizen.

Verfälschungen der Orseille, von M. HOCK. Unter dem Namen Orseille kommt bekanntlich ein rother extractförmiger, dickflüssiger Farbstoff im Handel vor, welcher aus den Flechten der Meeresklippen (Roccella tinctoria, R. Montagnei, Usnea barbata, U. florida, Lecanora parella etc.) gewonnen wird und ursprünglich nur in Schottland und England dargestellt wurde, jetzt aber auch besonders in Deutschland (Stuttgart) und Frankreich fabricirt wird. Die früher, vorzüglich in der Seidenfärberei, sehr ausgedehnte Anwendung der Orseille hat durch die alle vegetabilischen Farbstoffe verdrängenden Theerfarbstoffe grosse Beschränkungen erlitten und sie wird jetzt nur mehr besonders zu solchen Zwecken verwendet, wo Anilinfarben entweder untauglich oder ihres häufigen Arsengehaltes wegen von dem Gebrauche ausgeschlossen sind. Es ist dies die Färbung von Zuckerwaaren, Fruchtsäften, Liqueuren etc., und gerade deshalb erheischen die immer mehr und mehr um sich greifenden Verfälschungen der Orseille eine peinliche Aufmerksamkeit, da sie nach ihrer Natur sehr böse Zufälle herbeiführen können. Schon wenn man die Preise der Orseille verschiedener Qualitäten einer Fabrik oder mehrerer Fabriken dieses Farbstoffes unter einander vergleicht, so wird man Preisdifferenzen von 100 u. mehr Procenten finden für Producte, die sich in ihrer äusseren Beschaffenheit beinahe gleich zeigen Vf. führt in Folgendem die vergleichenden Analysen-Ergebnisse für einen absolut reinen Orseille-Extract einer österreichischen und ein sehr verfälschtes Product einer deutschen Firma an.

Gegenüber der klaren, feurig violetrothen, dicken Flüssigkeit der echten Orseille zeigte sich

das Falsum als eine bläulichrothe, noch consistentere Flüssigkeit, in der aufgequollene Körnchen, ähnlich dem Sagomehle in einer Suppe, suspendirt waren u. an den Wandungen des Gefässes haften blieben. Diese Erscheinung wies auf ein künstliches Verdickungsmittel, angewendet, um der Farbe jene Consistenz zu geben, welche die echte Orseille in Folge der hohen Concentration des Farbstoffes im Handel zeigt. Bei Bestimmung des Extractivstoffgehaltes durch Eindampfen zum Trocknen und mehrstündiges Erhitzen bei 100° C. ergab sich für reine Orseille ein Gehalt von 18,3 Thln. auf 100 Thle. des angewendeten Orseille-Extractes. Dieser geringe Mehrgehalt an Extractivstoffen schliesst hiermit jede Anwendung einer schweren Mineralsubstanz als Verdickungsmittel aus. Reine Orseille giebt beim Verbrennen 2,53 p c. Aschenbestandtheile, gegenüber 2,9 p. c. des Falsums; wieder ein deutlicher Beweis von der Anwesenheit einer organischen kleister-, gallerte- oder schleimbildenden Substanz mit minimalem Aschengehalte als Verdickungsmittel. Zu bemerken ist noch, dass reine Orseille beim Eindampfen und zunehmender Concentration immer feuriger in der Farbe u. schliesslich zu einer teigigen Masse wird, die nach vollendeter Trocknung beim Stehen an der Luft sehr hygroskopische Eigenschaften zeigt, während die verfälschte Orseille beim Eindampfen zu einer braunen schmierigen Masse wird, die sich später mit einer goldgrünschillernden Haut überzieht und hiermit die Anwesenheit einer ziemlichen Menge eines rothen Theerfarbstoffes verräth. Die vergleichenden Reactionen haben die sichere Anwesenheit von Fuchsin und das in so bedeutender Menge ergeben, dass die verfälschte Orseille eine fünffache Verdünnung mit Wasser erträgt, bis sie in ihrer Coloratur der einfachen Verdünnung echter Orseille gleichkommt. Das Verdickungsmittel erwies sich mit Zuhilfenahme des Mikroskopes und der Jodlösung als Stärke in Form eines dünnen Kleisters. Durch weitere Versuche und eingezogene Erkundigungen von verlässlicher Seite hat Vf. festgestellt, dass zur Färbung dieses rothen, den Namen Orseille wegen des minimalen Gehaltes an selbem Farbstoffe nur mehr im ironischen Sinne verdienenden Productes moderner Industrie, nicht reines arsenfreies Fuchsin, sondern, theils der Billigkeit halber, theils des violetblauen Striches wegen, der die echte Orseille charakterisirt, die blaurothen Schmelzrückstände der Fuchsinbereitung, welche noch eine grosse Färbekraft besitzen und sich meist durch bedeutenden Arsengehalt auszeichnen, verwendet werden; Vf. hat selbst auch in zwei Proben solcher verfälschter Orseille nicht unbedeutende Quantitäten Arsens nachgewiesen.

Welche Gefahren der nichts Arges ahnende und eine ganz ungefährliche vegetabilische Farbe zu verwenden wähnende Conditor oder Liqueur-Fabrikant hierbei läuft, erhellt wohl von selbst, und muss es geradezu ein sträflicher Leichtsinn genannt werden, wenn Fabriken, welche die beschränkte und specielle Anwendung ihres Fabrikates sehr gut kennen, so gewissenlose Verfälschungen an selben vornehmen. Es ist also auch in Anwendung dieser, von Hause aus ganz unschädlichen Farbe bei Verwendung zum Färben von Genussmitteln nur mit der grössten Vorsicht und unter stronger Garantie des betreffenden Farbenhändlers, bezüglich Arsenfreiheit, vorzugehen. (Muster.-Z. **23**. 59.)

Ueber die Structur des Porcellans, von H. Behrens. Nach der zuerst von Ehrenberg (Pogg. Ann. **39**. 106) gemachten Angabe bestände das Porcellan aus einer geschmolzenen Masse, deren wesentlicher Bestandtheil die dem Kaolin zugesetzten Flussmittel wären, in welcher Masse die aus aneinander gereihten Kügelchen gebildeten und dadurch gegliedert erscheinenden Kaolin-Stäbchen, welche wie ein Filz zusammengehäuft sind, unter dem Mikroskope deutlich zu erkennen seien. Demgemäss wird, und zwar allgemein, das Porcellan als das Product einer partiellen Schmelzung betrachtet; es ist undurchsichtig, weil es ungeschmolzene Kaolinpartikeln in reichlicher Menge enthält, deren Aggregate durch die glasartig geschmolzenen Flussmittel durchscheinend gemacht sind, wie mit Firniss getränktes Papier; es würde durchsichtig sein, wenn es einer zur Schmelzung des Kaolins genügenden Temperatur ausgesetzt gewesen wäre. — Dagegen behaupteten Oschatz und Wächter (Polyt. J. **106**. 322) das Porcellan sei ein Glas, aus dem sich Krystalle ausgeschieden haben, und Behrens hat gefunden, dass diese Behauptung richtig ist. In keinem der von ihm untersuchten Porcellanpräparate war etwas von gegliederten Kaolin-Stäbchen zu bemerken, und die Partien, welche sich noch etwa als Kaolin deuten liessen, waren keineswegs blos von Fluss durchtränkt, sondern vollständig flüssig gewesen. Der einzige Bestandtheil, welcher theilweise festen Aggregat-Zustand behalten hatte, war der Quarz; der Vf. betont: theilweise, denn die Kanten der kleinen Quarzsplitter waren allemal abgerundet, und zudem giebt es Sorten von ächtem harten Porcellan, die keinen Quarz erkennen lassen, während ihr mikroskopisches Bild sonst in allen Stücken dem der quarzhaltigen Porcellane gleicht. Der Quarz zeigt in diesem Falle ein ähnliches Verhalten, wie der Olivin in geschmolzenem Basalte, der nur dann zum Flusse zu bringen ist, wenn man den Basalt zu äusserst feinem Pulver zerrieben hat. (Pogg. Ann **150**. 386; Pol. J. **211**. 486.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 37. Chemisches 16. September 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen, von Jul. Thomsen. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Beins, Der *Nachfolger des Dampfes* (flüssige Kohlensäure, *Carboleum* genannt, dargestellt durch Erhitzen von Natriumdicarbonat im geschlossenen Raume). (Chem. N. **29.** 267.)

R. Mallet, Ueber die angebliche *Ausdehnung verschiedener Körper* beim Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den festen. (Chem. N. **29.** 269.)

H. E. Roscoe und **A. Schuster,** Ueber *die Absorptionsspectren von Kalium und Natrium* bei niedrigen Temperaturen. (Chem. N. **29.** 268.)

A. Dupré, Modification des *Löthrohres.* Für Chemiker, denen die Hervorbringung eines constanten Luftstromes beim Löthrohrblasen Schwierigkeiten macht, hat Vf. diesen Apparat an Stelle des Mundstückes mit einem cylindrischen Rohre von 1 Cmtr. Weite und 4 Cmtr Länge versehen, welches an seinem unteren Ende fest mit dem Rohre zusammengelöthet ist. Oberhalb dieser Löthstelle sind im Mantel des Rohres mehrere Oeffnungen angebracht. Das oberste Ende des Ansatzrohres wird durch einen Stöpsel verschraubt, und durch diesen ist das Mundstück mittels eines durchgehenden Rohres aufgesetzt, welches innerhalb des erwähnten 1 Cmtr. weiten Ansatzrohres mit einem Bunsen'schen Ventile versehen ist. Endlich ist das ganze Ansatzrohr von einer starken Kautschukhülle umgeben, welche am oberen Ende dicht unter dem aufgeschraubten Stöpsel, und am unteren Ende dicht unterhalb der Löthstelle fest mit dem Rohre verbunden ist. Durch Blasen dehnt sich diese Kautschukhülle aus und regulirt den Luftstrom. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22.** 32.)

3. Anorganische Chemie.

E. Biltz, Ueber *schwefelsaures Eisenoxydul-Natron.* Dieses Salz soll nach Mohr (C.-Bl. 1874. 196) wegen seiner wechselnden Zusammensetzung nicht zu maassanalytischen Zwecken brauchbar sein. Vf. widerspricht dem und zeigt, dass bereits Graeger, welcher dieses Salz zuerst dargestellt hat (C.-Bl. 1872. 378), eine Methode angegeben, nach welcher man dasselbe bei mehrmaligen Darstellungen höchstens mit solchen Abweichungen erhält, welche durchaus im Bereiche der Beobachtungsfehler liegen. Man löst besten krystallisirten Eisenvitriol unter Zusatz von 2 p. c. verdünnter Schwefelsäure in seinem gleichen Gewichte Wasser heiss auf und schüttet sein Aequivalent krystallisirtes schwefelsaures Natron hinzu (auf 88,8 Thle. Eisenvitriol also 100 Thle. des letzteren). Hierauf bringt man das Ganze zum Kochen und lässt nun bei gelindem Kochen und fortdauerndem Rühren eindampfen. Bald wird sich das Doppelsalz krystallinisch abscheiden und bei fortdauerndem Kochen an Menge zunehmen; man dampft indessen nur so weit ab, bis noch ziemlich viel Flüssigkeit vorhanden ist, nimmt vom Feuer und rührt bis zum Erkalten. Sodann giesst man die Flüssigkeit ab (ihr Verlust ist bei diesen billigen Materialien ohne Bedeutung), bringt den gleichförmigen Salzbrei auf einen Trichter, dessen Spitze durch ein kleines genässtes, gut anschliessendes Filter geschlossen ist, entfernt die anhängende Lauge durch Absaugen u. giebt noch kleine

Mengen Wasser auf, um die saure Lauge vollständig zu deplaciren. Hierauf wird das möglichst trocken gesogene Krystallpulver zwischen Fliesspapier gepresst, an warmer Stubenluft getrocknet und nun erst ins Wasserbad gebracht, wo es bald zu einem sandig krystallinischen Pulver austrocknet, von weisser Farbe mit einem schwachen Stiche ins Bläuliche. Ist der verwandte Eisenvitriol nicht frisch bereitet oder nicht gut erhalten, so setzt man zweckmässig während des Einkochens eine kleine Menge wässeriger schwefliger Säure zu. Die Beschreibung der Darstellung klingt umständlicher als die Arbeit selbst ist, welche bis zum Trocknen kaum eine Stunde in Anspruch nimmt. Das Doppelsalz hat die Formel $NaOSO_3,FeOSO_3 + 4HO$, und dieser Wassergehalt bleibt ihm auch bei der Erhitzung auf 100° C., so dass es bei erneutem Gebrauche wiederholt im Wasserbade ausgetrocknet werden kann, wenn es durch längere Aufbewahrung eine Spur Feuchtigkeit angezogen haben sollte. Nur bei der Bereitung darf das noch nasse Salz nicht sofort ins Dampfbad genommen werden; dann ist es aber unveränderlich. Die Formel verlangt 15,3 p. c. Eisen. Das dem Vf. von Graeger vor 2 Jahren übersandte Salz ergab damals 15.290, kürzlich untersucht 15,296; von zwei neuen Bereitungen einmal 15,272, das andere Mal 15,308. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 124.)

Aug. Guéront, Einwirkung von *Aether auf Kupferoxyd*. Als Vf. künstlichen Malachit ($2CuO,CO_2 + HO$) mit Aether in ein eisernes Rohr eingeschlossen und auf 280° erhitzt hatte, fand beim Oeffnen Explosion Statt und das Kupfersalz hatte sich fast ganz in Kupferoxydul verwandelt. Versuche, die zur näheren Erforschung dieses Verhaltens ausgeführt wurden, haben Folgendes ergeben. Schwarzes Kupferoxyd (dargestellt durch Fällung und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure), im trocknen Zustande mit wasserfreiem Aether auf 180° erhitzt, verwandelt sich in ein gelbes Pulver, welches zum grösseren Theile aus metallischem Kupfer, zum kleineren Theile aus Kupferoxydul besteht. Der Aether oxydirt sich hierbei zum Theil zu Aldehyd und Essigsäure. Schwarzes, noch feuchtes Kupferoxyd giebt unter denselben Umständen nur Kupferoxydul. Kupferoxyd, welches auf trocknem Wege bereitet ist, wird durch Aether nicht reducirt. (C. r. **79**. 221.)

Aug. Vogel, Beitrag zur Beurtheilung der *Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers*. Mulder hat früher („Die Silber-Probirmethode", Leipzig 1859) die Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Salzen und Säuren geprüft, doch beschränken sich seine quantitativen Bestimmungen nur auf die Löslichkeit in conc. Salzsäure. Da von anderen Substanzen, deren Einfluss auf die Löslichkeit des Chlorsilbers untersucht worden ist (wie die Chloride von Natrium, Kalium, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium, Quecksilber etc.) nur angegeben ist, dass dieselben etwas Chlorsilber zu lösen im Stande sind, so schien es von Interesse, Mulder's Versuche wieder aufzunehmen. Vf. hat dies gethan, indem er $^1/_{10}$ Normalsilberlösung aus einer fein graduirten Bürette in gleiche Mengen verschiedener Lösungen von bestimmter Concentration einfliessen liess bis zum Eintritte einer deutlichen bleibenden Trübung. Die Menge des bis zu diesem Punkte verbrauchten Silbersalzes giebt selbstverständlich Aufschluss über die Löslichkeit des Chlorsilbers in den einzelnen, zum Versuche verwendeten Chloriden. Die zur Anwendung gebrachten Lösungen befanden sich sämmtlich im Zustande kalter Sättigung, in der Art dargestellt, dass die Salze in heissem Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen von den Krystallen abgegossen waren. Von jeder Lösung sind 10 C.-C. zum einzelnen Versuche verwendet worden. Es folgt nun die Zusammenstellung der gewonnenen Resultate, wie solche die von **C. Bernhart** auf des Vfs. Veranlassung ausgeführten Versuche ergeben haben. Die erste Rubrik (I) giebt den Verbrauch der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung auf 10 C.-C., die zweite Rubrik (II) die Löslichkeit des Chlorsilbers in 100 C.-C. der kalt gesättigten Chloridlösungen, die dritte Rubrik (III) die Menge der Chloride, welche zur Lösung von 1 Thl. Chlorsilber erforderlich ist.

Chloride	I.	II.	III.
Chlorbarium	0,10	0,0143	6993
Chlorstrontium	0,59	0,0884	1185
Chlorcalcium	0,65	0,0930	1075
Chlornatrium	0,68	0,0950	1050
Chlorkalium	0,33	0,0472	2122
Chlorammonium	1,10	0,1575	634
Chlormagnesium	1,20	0,1710	584
Salzsäure (1,165 spec. Gew.)	2,10	0,2980	336

Sämmtliche Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden. Wie sich aus der Zusammenstellung der Resultate ergiebt, könnte vorzugsweise nur die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in Chlorammonium, Chlormagnesium und in Salzsäure als einigermaassen von Einfluss auf die Silberprobirmethode in Betracht kommen. Die Angaben beziehen sich zwar, wie schon oben bemerkt, auf kalt gesättigte Lösungen; wenn aber auch bei grosser Verdünnung der Flüssigkeit die Löslichkeit des Chlorsilbers wesentlich verringert erscheint, so wird doch immerhin die Einwirkung des Chlorammoniums und des Chlormagnesiums auf Chlorsilber auch bei weiterer Verdünnung schwerlich gleich Null zu setzen

sein. Die nach dem hier befolgten Verfahren gefundene Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salzsäure ist etwas geringer, wie sie von PIERRE (1:200) angegeben wird. Immerhin aber muss auch hiernach die quantitative Bestimmung des Silbers mit Salzsäure statt durch Kochsalzlösung ganz und gar ausgeschlossen bleiben. Dies ergiebt sich auch noch aus den ferneren Versuchen, welche die Einwirkung der Salzsäure in verschiedenen Verdünnungen u. bei der Kochhitze zum Gegenstande haben. In der folgenden Zusammenstellung haben die Spalten I, II und III dieselbe Bedeutung wie oben.

	I.	II.	III.
Salzsäure (1,165 spec. Gew.) mit 10 C.-C. Wasser verdünnt	0,8	0,056	1785
Salzsäure mit 20 C.-C.	0,4	0,018	5555
Salzsäure mit 30 „	0,25	0,0089	11235
Salzsäure mit 50 „	0,15	0,0035	28571
Salzsäure 10 C.-C. in der Kochhitze	4,00	0,56	178

Man erkennt hieraus, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure mit deren Concentration in ganz bestimmtem Verhältnisse steht, und dass dieselbe beim Kochen der Salzsäure wesentlich erhöht ist. Die Concentration der kalt gesättigten Lösungen ist wie begreiflich nach der Natur des Chlorides eine verschiedene, was auf die Lösung des Chlorsilbers kaum ohne Einfluss bleibt und zum Theil die Differenzen der zur Auflösung des Schwefelsilbers nöthigen Mengen der einzelnen Chloride erklären dürfte. Völlig wirkungslos als Lösungsmittel für Chlorsilber haben sich ergeben: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Chlorzink, Chlorcadmium, Chlornickel und Chlorkobalt.

Vorläufig sind hier nur die Chloride in Betracht gezogen; über eine weitere Versuchsreihe, welche die Löslichkeit des Chlorsilbers in verschiedenen Substanzen betreffen, wobei selbstverständlich ein anderes Verfahren in Anwendung gekommen, hofft Vf. demnächst Bericht erstatten zu können. (N. Rep. Pharm. **23**. 335.)

v. Schrötter und **Priwoznik**, Ueber die *Schwefelverbindungen des Goldes*. Es geht aus den Versuchen hervor, dass es mit den bisher angewandten Mitteln und Verfahren nicht möglich ist, durch Fällen von Goldlösungen mit Schwefelwasserstoff, dieselben mögen sauer oder neutral, kalt oder heiss, verdünnt oder concentrirt sein, nach Belieben bestimmte Verbindungen zu erhalten. Es entstehen fast immer Niederschläge, die Gemenge von Gold oder Schwefel mit Schwefelgold sind. Auch durch Auflösen des gefällten Schwefelgoldes in einem Schwefelalkalimetalle gelingt es nicht, eine bestimmte Verbindung beider Körper zu erhalten, weil sich bei der Zersetzung der so bereiteten Lösung durch eine Säure dem Niederschlage Schwefel beimengt, der sich ohne Zersetzung des Schwefelgoldes nicht entfernen lässt. Hieraus erklären sich die Widersprüche in den Angaben von BERZELIUS, OBERKAMPF, LEVOL u. A. über diesen Gegenstand. (Wien. Akad.-Anz. 1874. 165.)

4. Organische Chemie.

G. Gustavson, Ueber das *Jodäthyliden*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 13; C.-Bl. 1874. 403.)

D. Tommasi, Ueber *schwefligs. Acetyl*. Dasselbe wurde durch Eintröpfeln von Acetylchlorür auf trocknes schwefligsaures Bleioxyd und darauffolgendes Destilliren erhalten. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit von der Formel $(C_2H_3O)_2SO_2$ und wird durch Wasser unter Entbindung von schwefliger Säure und Bildung von Essigsäure zersetzt. (Chem. N. **29**. 260.)

R. D. Silva, Ueber einige *Diisopropylderivate*. Behandelt man Diisopropyl, C_6H_7—C_6H_7, welches noch geringe Spuren Jod enthält, im Sonnenlichte mit Chlor, so entstehen zwei Chloride, $C_6H_{13}Cl$, von denen das eine, bei 118° siedend, dasselbe ist, welches SILVA schon früher bei der Einwirkung von Chlor auf vollständig jodfreien Kohlenwasserstoff erhalten, und das zweite, bei 124° siedend, mit dem von SCHORLEMMER beschriebenen identisch ist. Vf. bemerkt, dass das Diisopropyl seiner symmetrischen Constitution wegen $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ theoretisch nur zwei isomere Chloride von der Formel $C_6H_{13}Cl$ liefern kann und dass das Chlorid von SCHORLEMMER wahrscheinlich einem primären Alkohole entspricht, während das bei 118° siedende sich von einem tertiären Alkohole ableitet. Die beiden Chloride würden den Formeln

$$(CH_3)_2CH-CH(CH_2CH_2Cl) \text{ und } (CH_3)_2CHCl-CH(CH_3)_2$$

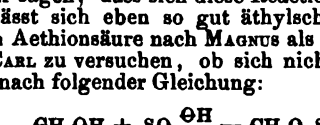
entsprechen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 50; Ber. Chem. Ges. **7**. 952.)

E. Erlenmeyer, Ueber die Darstellung *künstlichen Taurins* und andere Gegenstände. Vf. hat schon im Jahre 1867 Untersuchungen über die Analogie der schwefligs. Salze mit den ameisensauren Salzen und über die Constitution des Taurins begonnen (Verh. d. naturh. med. Vereins Heidelberg **4**. 146 u. 162), deren Resultate von Zeit zu Zeit theils vom Vf. selbst, theils von Schülern seines Laboratoriums veröffentlicht wurden. Es sind nun in der

letzten Zeit besonders von Max Müller (C.-Bl. 1873. 660; 1874. 213) Notizen über Arbeiten veröffentlicht worden, welche in das Gebiet dieser Untersuchungen derart hineinreichen, dass Vf. sich genöthigt sieht, einige vorläufige Mittheilungen zu machen, um wenigstens für einen Theil seiner Arbeiten die Priorität zu behalten. Da die von ihm noch in Heidelberg angestellten Versuche, nach Strecker's Methode künstliches Taurin darzustellen, ein negatives Resultat ergeben hatten, so veranlasste Vf. **Friedrich Carl** derartige Versuche in grösserem Maassstabe und unter verschiedenen Bedingungen zu wiederholen. Es gelang aber niemals, auch nur Spuren von Taurin zu gewinnen. Vf. reiste deshalb in den Osterferien 1871 nach Würzburg, um mit Strecker über diese misslungenen Versuche zu sprechen. Sr. sagte, dass er selbst mindestens noch 20 Mal versucht habe, durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak wie früher Taurin darzustellen, aber er habe es nie wieder erhalten. Er gab damals dem Vf. die Erlaubniss, bei Gelegenheit der Veröffentlichung der Versuche diese Aeusserung von ihm zu publiciren. Vf. hielt es nun für möglich, dass das isäthionsaure Ammoniak, welches Sr. bei seinem ersten Versuche verwendet und welches ihm, wie er sagte, Taurin mit allen Eigenschaften des natürlichen geliefert hatte, noch äthionsaures Ammoniak enthalten habe, das vielleicht in Taurin verwandelt werden könne. Carl beschäftigte sich deshalb mit der Darstellung von Aethionsäure nach der Methode von Magnus. Mittlerweile wurden aber mit einem leichter zugänglichen Materiale Versuche angestellt, um vorerst zu entscheiden, ob überhaupt das mit Kohlensäure verbundene Radical $-O-SO_2ONH_4$ durch NH_2 ersetzbar sei. Aethylschwefelsaures Kali wurde mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 120° erhitzt. Die Reaction verlief in der That nach der Gleichung:

$$(KSO_4C_2H_5)_2 + (NH_3)_2 = K_2SO_4 + SO_4(NH_3C_2H_5)_2$$

und man kann sogar sagen, dass sich diese Reaction sehr gut zur Darstellung von Aethylamin eignet. Es lässt sich eben so gut äthylschwefelsaurer Baryt verwenden. Da sich die Darstellung von Aethionsäure nach Magnus als sehr umständlich und unsicher erwies, so veranlasste Vf. Carl zu versuchen, ob sich nicht durch Wechselwirkung von Isäthions. und Schwefelsäure nach folgender Gleichung:



Aethionsäure darstellen lasse. Es wurde isäthionsaurer Baryt mit der nöthigen Schwefels., um die Isäthionsäure frei zu machen und obige Reaction zu vollziehen, zusammengerieben, mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das neuerdings gewonnene Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser angerührt, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, wieder eingedampft und diese Operationen so oft wiederholt, bis sich kein schwefelsaurer Baryt mehr abschied. Aus der Gesammtmenge des letzteren ergab sich, dass etwa $^1/_6$ der angewendeten Isäthionsäure nicht in Aethionsäure übergeführt worden war. Vf. hofft, dass es bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure gelingen wird, die Isäthionsäure vollständig in Aethionsäure zu verwandeln.

Zur Darstellung der Isäthionsäure bedient er sich einer einfachen Vorrichtung, welche es möglich macht, die nöthige Menge Alkoholdampf in kürzester Zeit mit dem Schwefelsäureanhydrid in Berührung zu bringen. Dieselbe wird in einer ausführlicheren Abhandlung beschrieben werden. Carl hat so eine grössere Menge Isäthionsäure dargestellt, um ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, ihre Salze und Ester genauer zu studiren und wenn möglich daraus die der Akrylsäure entsprechende Vinylsulphonsäure darzustellen. — Max Müller hat sowohl durch Einwirkung von Normalpropylalkohol auf Schwefelsäureanhydrid als auch durch Erhitzen einer Lösung von saurem schwefligsauren Kali mit Allylalkohol eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_6SO_4$ bekommen, deren sämmtliche Salze aus der wässerigen Lösung nicht in Krystallen zu erhalten sind. Vf. hat früher (Ann. **158**. 260) durch Einwirkung von saurem schwefligsauren Natron auf Propylenoxyd eine Säure von derselben Zusammensetzung dargestellt, deren Natronsalz durch Alkohol krystallinisch gefällt wird und aus Wasser umkrystallisirt werden kann, und deren Barytsalz aus wässeriger Lösung in $^1/_2$ centimetergrossen, wohl ausgebildeten Krystallen anschiesst. Hiernach scheint diese Säure von der von Max Müller verschieden zu sein.

Carl ist damit beschäftigt zu ermitteln, ob sich durch Reaction von Pseudopropylalkohol auf Schwefelsäureanhydrid dieselbe Säure, wie aus Propylenoxyd oder eine isomere Säure bildet.

Die Untersuchung der Salze einer weiteren Säure von der angegebenen Zusammensetzung aus Aceton und sauren schwefligsauren Salzen, welche Limpricht zuerst dargestellt hat, ist auf des Vf's. Veranlassung von **Moss** ausgeführt worden. Derselbe hat auch die

Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf Methylchloracetol studirt und gefunden, dass hierbei Aceton zurückgebildet wird.

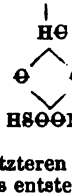
Zur Fortsetzung von Erlenmeyer's Studien über die Verbindungen, welche doppelt gebundenen Kohlenstoff enthalten, hat **Miller** durch Einwirkung von Styrol einerseits, von Zimmtalkohol andererseits auf saures schwefligsaures Natron oder Ammoniak Sulphosalze erhalten, mit deren Untersuchung er noch beschäftigt ist. Er hat auch die Addition von sauren schwefligsauren Salzen zu Styracin versucht. Hier scheint aber nicht der Ester als solcher in Verbindung zu treten; denn es hatte sich eine erhebliche Menge Zimmtsäure gebildet. Dagegen vereinigt sich das Styracin in ätherischer Lösung sehr leicht mit Brom zu der krystallisirten Verbindung $C_{18}H_{16}O_2Br_2$, die bei 151° schmilzt, in Aether schwer, in Alkohol leichter, in Wasser nicht löslich ist. Ob dieses Bromür die beiden Atome Brom an dem Alkohol- oder dem Säureradicale des Styracins gebunden enthält, ist noch zu ermitteln. Immerhin ist es bemerkenswerth, dass nicht an beiden Stellen Brom addirt wird.

Kayser hat auf Allylalkohol saures schwefligsaures Natron einwirken lassen, da aber Max Müller, der dieselbe Reaction ausführte, mit deren Untersuchung schon weiter vorangeschritten ist, so wird dieselbe hier nicht weiter verfolgt werden. Vf. selbst ist mit der Untersuchung des Verhaltens der Olene der Fettalkohole zu sauren schwefligsauren Salzen beschäftigt. Wassermann, dem Vf. die Vollendung der Untersuchung des Eugenols übertragen hat, hat es vergeblich versucht, diesen Körper mit saurem schwefligsauren Natron zu verbinden.

Schäuffelen sucht die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen sich Anethol mit saurem schwefligsauren Salze vereinigt.

Bunte hat versucht, aus dem Sulphaldehyde durch Oxydation mit Salpetersäure eine Sulphonsäure von der Zusammensetzung $C_2H_6SO_4$ darzustellen, um dieselbe mit der Aethylaldehydschwefligsäure zu vergleichen. Er erhielt jedoch als Oxydationsproducte: Schwefelsäure, Essigsäure und wenig Oxalsäure. Als Gegenversuch soll die Oxydation von Aethensulphür mit Salpetersäure wiederholt werden, um zu sehen, ob Isäthionsäure entsteht.

Erlenmeyer bemerkt hier noch, dass die aldehydschwefligsauren Salze möglicher, wenn auch nicht wahrscheinlicher Weise eine analoge Constitution haben könnten, wie die Polymeren der Aldehyde, da man die sauren schwefligsauren Salze ebenfalls als Aldehyde auffassen kann, z. B.



Zum Schlusse theilt Vf. mit, dass er noch eine weitere Versuchsreihe in Angriff genommen hat, nämlich die vergleichende Untersuchung des Verhaltens verschiedener Oxydationsmittel gegen organische Substanzen. Er hat zunächst durch **Sigel** und **Belli** die Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Säuren prüfen lassen. Es zeigte sich, dass sowohl Bernsteinsäure als Oxalsäure durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bei 120 bis 130° im zugeschmolzenen Rohre zu Kohlens. und Wasser oxydirt werden. Reine Gährungscapronsäure liefert neben Bernsteinsäure und Essigsäure Kohlensäure u. Wasser, welche letzteren vielleicht nur die Zersetzungsproducte von Anfangs gebildeter Bernsteinsäure sind. Es entsteht bei dieser Reaction keine Spur von Oxalsäure. Essigsäure, die er in Glykols. und Oxalsäure überführen zu können glaubte, war unter den angegebenen Bedingungen nach mehrtägigem Erhitzen nicht angegriffen worden. (N. Rep. Pharm. **23**. 428.)

S. Magnier, Einwirkung von *Brom auf Harnsäure*. Beitrag zur Kenntniss der *Isoalloxanate* und des *Murexids*. Harnsäure in Wasser vertheilt wird durch Brom angegriffen und in Harnstoff und Alloxan gespalten:

$$C_5H_4N_4O_3 + Br_2 + 2H_2O = CON_2H_4 + C_4H_2N_2O_4 + 2HBr.$$

Wenn die Temperatur während der Reaction steigt, so treten andere Producte auf, unter denen Hardy (C.-Bl. 1864. 921) Parabansäure und Alloxansäure angegeben hat. Man kann sich auf diese Weise leicht beträchtliche Mengen Parabansäure verschaffen. Es genügt, überschüssiges Brom auf Harnsäure bei Gegenwart einer geringen Menge Wasser einwirken zu lassen; die Temperatur steigt rasch, die Harnsäure löst sich, bald aber trübt sich die Flüssigkeit wieder und scheidet nach einigen Augenblicken eine compacte Masse feiner weisser, in Wasser sehr löslicher, in Aether unlöslicher, in Alkohol löslicher Nadeln aus, welche mit Baryt einen weissen Niederschlag geben. In der Wärme röthen sich die Krystalle, schmelzen und zersetzen sich unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Dies sind die Eigenschaften der Parabansäure und ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + Br_2 + H_2O = \underset{\text{Parabansäure.}}{C_3O_3H_2N_2} + CO_2 + 2HBr$$

Zur vollständigen Reinigung der Parabansäure reicht es hin, die bromhaltige Flüssigkeit von den Krystallen zu decantiren, mit wenig Wasser, dann mit Aether zu waschen und im Vacuum zu trocknen.

Durch Erhitzen auf 240° verwandelt sich das Alloxan nach Hardy in *Isoalloxan*, welches mit Basen eine Reihe farbiger Salze giebt. Vf. hat diese Alloxanate auf nassem Wege in

folgender Weise dargestellt. Harnsäure wurde in der 40—50fachen Menge Wasser vertheilt und tropfenweise mit Brom versetzt, bis völlige Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit wurde dann im Wasserbade concentrirt, während man einen Wasserstoffstrom in dieselbe hineinleitete. Mit dem Gase entwichen grosse Mengen von Bromwasserstoff, die Flüssigkeit wurde völlig farblos und ein carminrother Absatz bildete sich an den Wandungen der Schale. Dieser löste sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit. Niemals hat Vf. eine hinreichende Menge erhalten können, um eine Analyse damit vornehmen zu können, aber Alles sprach dafür, dass hier die von Hardy beobachtete Modification des Alloxans vorlag, welche die Isoalloxanate lieferte. Denn wenn man das Eindampfen unterbricht und die Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag eines prachtvoll violetten Salzes, welcher sich beim Auflösen wieder vollständig entfärbt. Ein neuer Zusatz von Baryt regenerirt das Salz. Durch Auflösung tritt abermals Entfärbung ein, und diese Erscheinung lässt sich so lange wiederholen, bis die Flüssigkeit nicht zu stark alkalisch geworden ist. Man kann dann den Niederschlag auf einem Filter sammeln, rasch waschen und trocknen. Wenn man nicht rasch genug decantirt, so tritt eine reichliche Krystallisation innerhalb der Flüssigkeit ein. Dieses neue Product ist ein weisses, glänzendes, in kaltem Wasser wenig lösliches, in Alkohol und Aether, sowie in heissem Wasser ziemlich lösliches Salz. Der violette Niederschlag geht auf dem Filter nach einigen Stunden in dasselbe krystallisirte Salz über, das sich bei der Analyse als *Dibariumalloxanat* erwies. Das violette Salz konnte nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten werden. Es ist immer mit einer mehr oder weniger grossen Menge des Eiweisssalzes gemischt. Ein Präparat von relativ grösster Reinheit ergab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_4H_2BaN_2O_5$. übereinstimmten. Das violette Salz differirt also von dem weissen nur um $2H_2O$:

$C_4H_2BaN_2O_5 + 2H_2O$	$C_4H_2BaN_2O_5$
Dibarium-Alloxanat	Dibarium-Isoalloxanat.

Durch Wasser wird es entfärbt und löst sich ebenfalls in Säuren unter Entfärbung; in trockner Luft ändert sich die Farbe nicht. Wenn man die obige Lösung nicht mit Barytwasser, sondern mit Ammoniak behandelt, so erhält man eine prachtvoll purpurrothe Färbung, und Alkohol scheidet daraus einen rothen Niederschlag ab, welcher mit einer reichlichen Menge Bromammonium gemischt ist. Diese Substanz, mit wässerigem Alkohol bis zur Entfernung des Bromürs gewaschen und dann im Vacuum getrocknet, erscheint als ein ziegelrothes Pulver. Es ist in Wasser leicht mit intensiv purpurrother Farbe löslich; ebenfalls leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Der Analyse zufolge ist dieser Körper *Ammonium-Isoallaxanat*. Derselbe kann zur Darstellung einer grossen Menge anderer Verbindungen durch Wechselzersetzung benutzt werden. Mit Baryt giebt die Lösung einen zinnoberrothen Niederschlag, mit Kali u. Natron eine schön violette Färbung, mit essigs. Kupfer eine grüne Färbung, mit Chlorcalcium einen prachtvoll rothen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber einen prächtig indigoblauen Niederschlag von Silber-Iso-Alloxanat, $C_4H_2Ag_2N_2O_5$. Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes entfärbt sich rasch, die alkoholische scheint sich nicht wahrnehmbar zu verändern. Das Salz selbst hält sich an trockner Luft sehr gut.

Diese Versuche zeigen, dass die von Hardy dargestellten Iso-Alloxante auch auf nassem Wege darzustellen sind; Vf. ist mit Hardy der Ansicht, dass ausser dem Murexid, $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ (Alloxantinamid) noch ein anderes Murexid existirt, welches als Ammoniumisoalloxanat aufzufassen ist. Diese Ansicht ist schon von Grégory ausgesprochen und von Gerhardt (Chim. org. 1. 520) aufgenommen worden. Sie giebt eine Erklärung über die Entstehung des Murexids durch Behandlung eines Gemenges von Alloxan und Alloxantin mit kohlens. Ammoniak (Liebig u. Wöhler): Das Alloxantin giebt das Murexid $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$; das Alloxan giebt das Murexid $C_4H_2(NH_4)_2N_2O_5$, oder isoalloxans. Ammonium:

$$C_8H_4N_4O_7 + (NH_4)_2CO_3 = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + CO_2 + 2H_2O.$$
$$C_4H_2N_2O_4 + (NH_4)_2CO_3 = C_4H_2(NH_4)_2N_2O_5 + CO_2.$$

Die beiden Murexide sind also miteinander gemengt, aber das zweite wird in Folge seiner Löslichkeit beim Auswaschen entfernt. Indess kann doch ein Theil desselben auf dem Filter zurückbleiben, und hieraus erklärt sich wohl der Widerspruch in den Angaben der Chemiker über die Formel des Murexids. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **22**. 56.)

P. Guichard, Ueber Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff auf Benzoëharz, Balsam und Harze*. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **22**. 11.)

D. Tommasi, Neue Darstellungsweise des *Toluols*. Wenn ein Gemisch von Chlorbenzyl und Alkohol zum Sieden erhitzt und allmälig mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt wird, so entwickelt sich lebhaft Gas, und beim Destilliren des Reactionsproductes erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser ein farbloses Oel abscheidet. Dieses erweist sich nach allen seinen Eigenschaften als Toluol. (Chem. N. **29**. 250.)

J. Riban, Ueber das *Isoterebenthen*. Dieses wurde von Berthelot erhalten, als derselbe englisches, rechtsdrehendes Terpentinöl einer Temperatur von 300° aussetzte. Das Product

siedete bei 176—178°, drehte die Ebene des polarisirten Lichtes nicht mehr nach rechts, sondern nach links und gab mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ein flüssiges Product, welches als eine Verbindung von 2 Mol. Monochlorhydrat und 1 Mol. Dichlorhydrat angesehen werden konnte. Vf. hat früher die Isomerie des Terebenthens und des Terebens vom physikalischen und chemischen Gesichtspunkte aus studirt; die vorliegende Arbeit ist eine chemische Untersuchung über das Isoterebenthen. Ein Studium der physikalischen Verhältnisse desselben behält er sich vor. Der Siedepunkt dieses Körpers ist identisch mit dem des Cymols, woraus man schliessen könnte, dass das Isoterebenthen keine bestimmte Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Cymol mit Terpentinöl sei. Dem ist indess nicht so. Die Verbindung wurde gewonnen durch 2 Stunden langes Erhitzen von linksdrehendem Terebenthen (aus französischem Terpentinöl) in zugeschmolzenen Röhren auf 300°. Die Temperatur muss genau geregelt werden, denn durch stärkeres Erhitzen würde Cymol, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, entstehen und bei Temperaturen unter 300° würde ein Theil des Terebenthens unverändert bleiben. Bei allen Versuchen wurde constatirt, dass sich kein Wasserstoff entwickelt hatte. Das Product wurde mehrere Male destillirt, um es von höheren Polymeren zu befreien, u. dann wiederholt der fractionirten Destillation über Natrium unterworfen. So erhält man eine constant bei 173—177° siedende Flüssigkeit von orangeartigem Geruche. (Die beiden Isomeren, Terebenthen und Tereben, sieden 19 bis 20° niedriger.) Das Isoterebenthen dreht links. Seine Zusammensetzung entspricht genau der Formel $C_{10}H_{16}$; es ist unter seinen Isomeren das am leichtesten oxydirbare; absorbirt, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, rasch Sauerstoff und verwandelt sich nach einigen Stunden in eine harzige Masse; in Kohlensäure dagegen lässt es sich beliebig lange unverändert aufbewahren. Mit Chlorwasserstoffgas gesättigt verwandelt es sich in Isoterebenthen-Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}$, HCl, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süsslichem, nicht campherartigem Geruch; siedet unverändert unter einem Drucke von 20 Mm. bei 110°, zersetzt sich theilweise beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke, unter Entstehung von salzs. Gase; indess geht doch der grössere Theil der Flüssigkeit bei 120° über; spec. Gew. 0,9927 bei 0°; Drehungsvermögen nach links $[\alpha]_j = -0{,}47°$; Brechungsindex für die Linie D, $n_j = 1{,}4806$ bei 26°; spec. Brechungsvermögen $\frac{n_j - 1}{d} = 0{,}4942$. Die Zusammensetzung entspricht genau der Formel $C_{10}H_{16}$, HCl. Weder durch Abkühlen auf —15° noch durch freiwillige Verdunstung, noch durch Einwirkung rauchender Salpetersäure, noch durch Destillation im Vacuum giebt es irgend wahrnehmbare Mengen eines festen Productes. Dies ist also der erste Fall eines flüssigen Chlorhydrates von obiger Zusammensetzung; denn das flüssige Monochlorhydrat des Terebenthens von Deville ist, wie sich Vf. überzeugt hat, nur ein Gemenge von flüssigem Chlorhydrat, welches man nicht isoliren kann, und festem Chlorhydrat, welches man durch rauchende Salpetersäure oder durch Destillation im Vacuum abscheidet. Das Isoterebenthenmonochlorhydrat wird bei 100° durch Wasser leicht verseift; mit alkoholischem Kali giebt es bei dieser Temperatur einen flüssigen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, nach der Gleichung $C_{10}H_{16}$, HCl + KOH = $C_{10}H_{16}$ + KCl + H_2O. Derselbe ist nichts Anderes als regenerirtes Isoterebenthen, denn er besitzt denselben Geruch, denselben Siedepunkt und giebt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure dasselbe flüssige Chlorhydrat. Hieraus folgt, dass dieser Kohlenwasserstoff eine bestimmte und beständige chemische Verbindung ist. — Das Isoterebenthenmonochlorhydrat in Aether gelöst und mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt geht in krystallisirtes *Isoterebenthen-Dichlorhydrat* über. Dieses bildet krystallinische Blätter, welche bei 49,5° schmelzen, wie das entsprechende Chlorhydrat des Terebenthens; wie dieses giebt es beim Sieden mit wässerigem Alkohol, der mit Salzsäure angesäuert ist, Terpinol und widersteht dem Einfluss einer wässrigen siedenden Kalilösung, ohne sich zu zersetzen. Berthelot hat die interessante Beobachtung gemacht, dass durch Vermischen von festem Monochlorhydrat und festem Dichlorhydrat des Terebenthens in der Kälte eine flüssige Verbindung beider entsteht. Vf. hat dann später gefunden, dass das Terebenthendichlorhydrat sich gleichfalls mit den isomeren festen Monochlorhydraten des Terebens, des activen u. inactiven Camphers und des Borneols in ähnlicher Weise verbindet. Das hier beschriebene Isoterebenthendichlorhydrat endlich giebt in gleicher Weise mit allen genannten Körpern flüssige Verbindungen. — Durch Umwandlung in Dibromür und Destillation desselben mit kaustischem Kali erhält man aus dem Isoterebenthen dasselbe *Cymol*, wie aus dem Tereben und Terebenthen. (C. r. **79**. 223.)

In einer besonderen Arbeit bespricht Vf. die *physikalischen Eigenschaften des Isoterebenthens*. Siedep. 175°; Rotationsvermögen, Dichte, Brechungscoefficient. (C. r. **79**. 314.)

H. Salkowski, Ueber *Nitrophenol* und *Dioxybenzol*. Es muss auffallend erscheinen, dass man in der neueren Literatur häufig Speculationen über die gegenseitige Stellung sehr zahlreicher in den Benzolkern substituirend eingetretener Gruppen begegnet, während die bezügliche Constitution mancher der einfachsten hierbei in Betracht kommenden Verbindungen, also der Biderivate des Benzols, deren Kenntniss doch die Grundlage für derartige Betrachtungen bilden müsste, noch keineswegs so endgültig festgestellt ist, als es nach der

dermalen herrschenden Benzoltheorie möglich erscheint. Zu diesen einfacheren Verbindungen gehören die isomeren Dioxybenzole und zwar insbesondere Resorcin und Hydrochinon, während für das Brenzcatechin die 1.2 Stellung jetzt allseitig als bewiesen angesehen zu werden pflegt. Zwar scheint man sich gegenwärtig vorwiegend der ursprünglich von Petersen aufgestellten, seiner Zeit aber noch nicht genügend durch Thatsachen gestützten Annahme, dass das Hydrochinon ein Para-Körper sei, zuzuneigen (so macht Fittig die Anerkennung dieser Annahme nur von dem — inzwischen geführten — Nachweis, dass das Dinitrobenzol ein Meta Derivat sei, abhängig), indessen sind die Uebergänge, welche zu dieser Schlussfolgerung führen, doch nicht frei von Widersprüchen.

Die Uebergänge, welche das Hydrochinon mit bekannten Phenolderivaten verbinden, sind wesentlich folgende: 1. Körner erhielt durch Oxydation des Amidophenols aus nichtnichtflüchtigem (bei 114° schmelzendem) Nitrophenol Chinon. Dieser Uebergang pflegt wie alle, die auf Chinon führen (vielleicht mit Unrecht), nicht als beweiskräftig angesehen zu werden. 2. Petersen und Baehr-Predari erhielten aus dem von R. Schmitt aus nichtflüchtigem Nitrophenol erhaltenen, bei 218° siedenden Chlorphenol mit Kali Hydrochinon, Faust erklärte diese Angabe dagegen in der bestimmtesten Weise für einen Irrthum; er erhielt aus demselben Chlorphenol Resorcin. 3. Auch aus einem Jodphenol ist durch Schmelzen mit Kali Hydrochinon erhalten worden, jedoch stehen bezüglich der Jodphenole selbst noch Zweifel (vgl. die Zusammenstellung von Fittig a. a. O.). Erinnert man sich ferner daran, dass C. Wurster noch vor Kurzem auf Grund des bekannten Ueberganges von Benzoldisulphosäure in Resorcin und Terephtals. sich geneigt zeigte, das Chinon (und somit das Hydrochinon) als 1,3 Derivat anzusehen, so wird man zugeben müssen, dass die „Stellung" des Hydrochinons und Resorcins, ja selbst ihre Verknüpfung mit bereits bekannten Phenolderivaten, z. B. mit den isomeren Nitrophenolen, noch nicht mit der wünschenswerthen Sicherheit ermittelt ist.

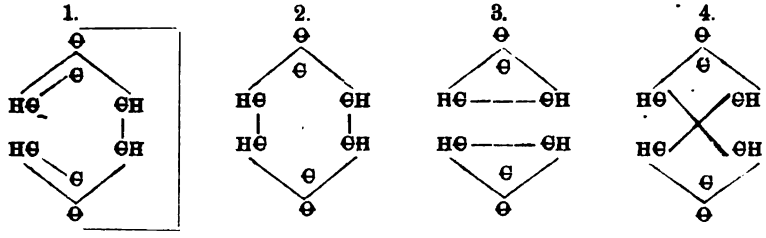
Vf. hielt es daher nicht für überflüssig, den Uebergang von einem jetzt gut gekannten Phenolderivat, nämlich dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol, welches durch seine Ueberführung in Anissäure und seine Beziehungen zu Dinitrophenol und Dinitrobenzol von ihm mit Sicherheit als ein 1,4 Derivat erkannt ist, zu einem Dioxybenzol aufs Neue zu versuchen. Das Resultat seiner Versuche befindet sich in Uebereinstimmung mit der Annahme Petersen's: er erhielt Hydrochinon. Der Weg, den er einschlug, war folgender: der Methyläther des bei 114° schmelzenden, völlig reinen Nitrophenols wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das so erhaltene Paraanisidin mit salpetriger Säure in Paradiazoanisol verwandelt und das schwefelsaure Salz desselben durch Erhitzen mit Wasser zersetzt; hierbei wurde statt des sauren Methyläthers sogleich eine hinreichende Menge von freiem Hydrochinon erhalten, welche zur Feststellung seiner Identität und Reinheit genügte. Er ging von dem Methyläther des Nitrophenols aus, weil er bei der bekannten Zersetzlichkeit des Amidophenols nicht hoffen durfte, mit salpetriger Säure zu wohl charakterisirten Körpern zu gelangen. Von den Eigenschaften der in Betracht kommenden Körper erwähnt er Folgendes: Das *Paranisidin* ist eine farblose, an der Luft sich ähnlich wie Anilin bald bräunende, in grossen rhombischen Tafeln krystallisirende Substanz von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, honigartigem Geruche. Durch Destillation kann es leicht rein erhalten werden, der Siedepunkt liegt bei 245—246° (Faden ganz in Dampf); mit Wasserdämpfen fand er es im Gegensatze zu Brunck's Angaben sehr wenig flüchtig. Es erstarrte am eingetauchten Thermometer bei 51—52°. Vf. isolirte es aus dem Reductionsgemisch nach stattgefundener Reduction direct durch Zusatz überschüssiger Natronlauge und Ausschütteln mit Aether. Die durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes mit wenig Wasser bereiteten Diazoverbindungen sind von merkwürdiger Beständigkeit. Nachdem Vf. vergeblich versucht hatte, sie mit Hülfe von Alkohol und Aether in fester Form abzuscheiden, fand er, dass dies sehr leicht durch directes langsames Eindampfen der wässrigen Lösung auf einem nur schwach erwärmten Wasserbade gelingt. Die hierbei ausgeschiedenen breiten flachen Nadeln schliessen nur einige wenige Stickstoffbläschen ein; man befreit sie von der Mutterlauge und Spuren anhaftender Oeltröpfchen durch Abpressen zwischen Fliesspapier und wäscht sie einigemal mit Aetheralkohol. Das *schwefelsaure* u. *salpetersaure Diazoanisol* wird so in farblosen Krystallen erhalten, welche sich bei längerer Aufbewahrung schwach bräunen; nur das salpetersaure explodirt durch Schlag. Die Analyse ergab im salpeters. Salze 20,66 p. c. N (die Formel $C_6H_4(OCH_3)(N_2)NO_3$ erfordert 21,32 p. c., im schwefelsauren Salz 13,23 p. c. S. (die Formel $C_6H_4(OCH_3)(N_2)SO_4H$ erfordert 13,01 p. c. In Uebereinstimmung mit ihrem sonstigen Verhalten zersetzen sich die Salze des Paradiazoanisols beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren äusserst langsam. Bei lebhaftem Kochen gehören zur vollständigen Zersetzung Stunden, beim Erwärmen auf dem Wasserbade Tage; Vf. zog es daher vor, die Lösung (in der Regel direct die durch Einleiten von salpetriger Säure erhaltene Lösung, nachdem etwas absorbirte salpetrige Säure durch gelindes Erwärmen verjagt war) in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf etwa 140° zu erwärmen, wobei die Zersetzung vollständig stattfand und ausserdem in Folge des Luftabschlusses ein weit reineres Product erzielt wurde. Der grössere

Theil der Diazoverbindung verwandelt sich hierbei (ebenso beim Kochen in offenen Gefässen) in eine braune dickflüssige Substanz*, welche wahrscheinlich im Wesentlichen ein Methyläther des Hydrochinons ist, der kleinere Theil geht in Hydrochinon über, welches dem wässrigen Röhreninhalte durch Schütteln mit Aether entzogen wird. Bermerkenswerth ist, dass auch aus der (verdünnten) Lösung des salpetersauren Diazoanisols auf gleiche Art nicht Chinon, sondern Hydrochinon erhalten wurde..

Durch Abpressen der in dem Aetherrückstande ausgeschiedenen Krystalle zwischen Fliesspapier und Destillation gereinigt, bildete das so erhaltene *Hydrochinon* eine krystallinische, fast farblose Masse (aus Wasser wurden 6seitige kleine Tafeln erhalten) vom Schmelzp. 171° u. der durch die Formel $C_6N_4(OH)_2$ verlangten Zusammensetzung. Es zeigte in concentrirter Lösung die von Wöhler beschriebenen Reactionen gegen Eisenchlorid, starke Salpetersäure, Silbernitrat, chromsaures Kali (Ausscheidung von Chinhydron), ferner gegen essigsaures Kupfer (Cu_2O-Ausscheidung unter Entwickelung von Chinon); mit Schwefelwasserstoff bildete es die charakteristischen kleinen rhomboëdrischen Krystalle $3C_6H_6O_2 + H_2S$. Die verdünnte Lösung entwickelte beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln starken Geruch nach Chinon. Durch Eisenchlorid wurden einmal aus einer mässig concentrirten Lösung neben Chinhydron gelbe Krystalle von Chinon erhalten, welche bei 116° schmolzen. Mit essigsaurem Blei gab es keine Füllung, war also frei von Brenzcatechin.

Als besonders charakteristisch erwies sich noch die Bildung von Chinizarin beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure. Das nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Auflösen in heissem Alkohol theils beim Erkalten in kleinen glänzenden bräunlichgelben Blättchen auskrystallisirte, theils durch geringen Wasserzusatz ausgefällte Product ergab alle von Grimm angegebenen Reactionen; sublimirt schmolz es bei 193°. Das Absorptionsspectrum stimmte mit dem von Kundt beschriebenen überein und war namentlich in ätherischer und schwefelsaurer Lösung sehr brillant.

Der Schluss auf die 1 . 4 Stellung des Hydrochinons und Chinons, welcher sich aus obigen Thatsachen ohne jede Voraussetzung in Betreff eines anderen Benzolderivates ergiebt (derselbe befindet sich vollkommen in Uebereinstimmung mit der soeben von Armstrong beschriebenen interessanten Bildung von Dichlorchinon aus Dichlorparanitrophenol, sowie mit dem von C. Wurster und E. Nölting aufs Neue bestätigten Zusammenhange zwischen Resorcin und gew. Dinitrobenzol), ist theoretisch insofern interessant, als er zur Annahme der Auffassung von Gräbe für das Chinon zwingt, falls man an der Benzolformel von Kekulé festhalten will; betont man dagegen nur die ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome, so sind noch mehrere Formeln denkbar, wie sich aus nachstehenden Schematen ergiebt, von denen 2. mit der Formel von Petersen identisch ist:



Die früher angekündigten Versuche zur weiteren Feststellung des Zusammenhanges zwischen Paranitrophenol und Anissäure hat Vf., obwohl sie fast überflüssig waren, ausgeführt und giebt ihr Resultat kurz an. Das Paranisidin verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff beim Zusammenreiben sehr leicht; die Masse wird zuerst flüssig und dann plötzlich fest. Die Addition in alkoholischer Lösung durch Erwärmen auszuführen, ist weniger vortheilhaft, weil dabei unter Schwefelwasserstoffentwickelung vorwiegend Anisolsulphoharnstoff entsteht, dessen Bildung sich auch bei dem ersteren Verfahren nicht ganz vermeiden lässt. Es scheidet sich beim Behandeln der fest gewordenen Masse mit alkoholischer Jodlösung (von der übrigens bis zum Auftreten der Reaction von freiem Jod nie auch nur annähernd die theoretische Menge verbraucht wurde) neben dem Schwefel aus und kann von demselben durch Schwefelkohlenstoff getrennt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden. Der Anisolsulphoharnstoff bildet kleine seideglänzende,

*Die Analyse des ersten bei der Destillation dieses noch nicht hinreichend untersuchten Productes erhaltenen Antheiles ergab ein annähernd auf die Formel $C_6H_4(OCH_3)OH$ stimmendes Resultat; beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoff auf ca. 180° wurden aufs Neue kleine Mengen Hydrochinon erhalten, im letzteren Falle ausserdem ein beim Oeffnen der Röhre unter starkem Drucke entweichendes Gas, das über Wasser aufgefangen mit grün gesäumter Flamme brannte (wahrscheinlich CH_3Cl).

selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Blättchen von etwa 185° Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $[C_6H_4(COCH_3)NH]_2CS$. Aus der von dem ausgeschiedenen Schwefel und Anisolsulphoharnstoff abfiltrirten Flüssigkeit schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein dunkel gefärbtes, jodhaltiges, für sich nicht unzersetzt destillirbares und mit Wasserdämpfen nur sehr wenig flüchtiges Oel aus. Auch durch Einleiten von Wasserdampf in das auf 170—180° erhitzte Oel konnten nur kleine Mengen einer gelben, bei etwa 270° siedenden, senfölartig riechenden Flüssigkeit erhalten werden (gef. 19,78 p. c. S; berechnet für $C_6H_4(COCH_3)NCS$ 19,39 p. c.), der grösste Theil blieb als ein dunkles Harz zurück. Vf. zog es daher vor, das dunkle Oel direct mit Kupferpulver zu erhitzen. Der furchtbare Geruch des Isonitrils trat alsbald auf und machte später einem bittermandelartigen Geruche Platz. Die Ausbeute an dem nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° abdestillirten Nitril war sehr unbefriedigend, auch konnte dasselbe selbst durch nochmalige Rectification über Kupfer nicht schwefelfrei erhalten werden. Die Zersetzung durch kochende alkoholische Kalilauge (Salzsäure war in diesem Falle leider unanwendbar) fiel noch unbefriedigender aus; es entstand eine braune, sich bei Luftzutritt sofort lebhaft grün, beim Ansäuern roth färbende Flüssigkeit, aus der nur in einem Falle kleine Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Säure isolirt werden konnten. Dieselbe erwies sich durch ihren Schmelzpunkt (176—177°) als *Anissäure*.

Vf. hat ferner versucht, das durch trockene Destillation der Bromanissäure mit Alkalien entstehende Bromanisol auf dem früher angegebenen Wege in eine Methoxybenzoësäure überzuführen. Die *Bromanissäure*, welche man am besten durch Bromiren der Anissäure unter heissem Wasser darstellt, schmilzt im reinen Zustande bei 213—214°. Da die Ausbeute von Bromanisol aus derselben eine äusserst geringe ist, versuchte der Vf. auch ein etwas niedriger schmelzendes und vielleicht durch Isomere verunreinigtes Material anzuwenden und erhielt in Folge dessen ein unklares Resultat. Das erhaltene Bromanisol zersetzte sich mit Jodmethyl und Natrium nur äusserst träge beim Erwärmen und erwies sich freilich schon hierdurch von dem aus Paranitrophenol erhaltenen, bei welchem die Reaction, einmal eingeleitet, stürmisch verläuft, verschieden; bei der Oxydation des entstandenen Kresolmethyläthers konnten aber nur Spuren einer hochschmelzenden (160—170°) Säure aufgefunden werden (Anissäure?). Nimmt man an, dass die Bromanissäure der Nitroanissäure entsprechend constituirt ist, $COCH_3$ und Br also in der 1.2 Stellung enthält, so wäre die Verbrennung einer etwa vorübergehend entstandenen Orthomethoxybenzoësäure erklärlich, (Ber. Chem. Ges. 7. 1008.)

Aug. Kekulé, Ueber das *Orthokresol* und einige andere Körper der Orthoreihe. In einer früheren Mittheilung (Kekulé u. Fleischer, C.-Bl. 1873. 665) wurde angegeben, dass das mit dem Thymol isomere Carvakrol bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid Propylen abspaltet und einen phenolartigen Körper erzeugt, den die Genannten damals schon für Kresol hielten. Obgleich mit Sicherheit erwartet werden konnte, das Carvakrol werde, da in ihm die Seitenketten sich in Parastellung befinden, und da das isomere Thymol Metakresol erzeugt, diejenige Art von Kresol liefern, die nach der jetzt gebräuchlichen Nomenclatur als Orthokresol bezeichnet wird, so hat es Vf. doch für nöthig gehalten, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Schon bei dem ersten Versuche erhielt er ein festes Kresol, während das Ortbokresol als flüssig beschrieben wird; die nach Kolbe's Methode dargestellte Kresotinsäure schmolz bei etwa 161°, während Engelhardt und Latschinoff den Schmelzp. der aus Orthokresol entstehenden Kresotinsäure zu 114° angeben. Die Benzoylverbindung des Kresols war flüssig und bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat wurde Salicylsäure erhalten. So war Vf. veranlasst, das Orthokresol aus Orthotoluidin darzustellen. Er bereitete dieses in völlig reinem Zustande nach der von Schad angegebenen Methode. Seine Versuche ergaben, dass die seitherigen Angaben über die physikalischen Eigenschaften des *Orthokresols* und seiner Abkömmlinge in wesentlichen Punkten unrichtig sind. Das Orthokresol selbst, welches seither nicht fest erhalten worden ist, erstarrt leicht und schmilzt erst bei 31—31,5°; sein Siedep. liegt bei 185—186°, während Engelhardt und Latschinoff 188—190° angeben. Die Benzoylverbindung bleibt selbst bei starker Abkühlung flüssig. Die Orthokresotinsäure schmilzt nicht bei 114°, sondern bei 163—164°.

Da Vf. zur Anstellung der eben erwähnten Versuche doch einmal reines Orthotoluidin dargestellt hatte, so hat er es für geeignet gehalten, das *Orthojodtoluol* von Neuem darzustellen und der Oxydation zu unterwerfen. Man erinnert sich, dass Körner aus einem flüssigen Toluidin, welches er durch Reduction des aus festem Bromtoluol entstehenden Nitroderivates erhalten hatte u. welches er für identisch mit Rosenstiehl's Pseudotoluidin (Orthotoluidin) hielt, ein Jodtoluol darstellte, welches bei Oxydation mit chroms. Kali eine bei 172,5° schmelzende Jodbenzoësäure lieferte, die durch Schmelzen mit Kali in die zur Metareihe gehörige Oxybenzoësäure umgewandelt werden konnte. Wroblevsky zeigte später, dass beim Nitriren des Bromtoluols zwei isomere Nitroderivate entstehen; er erhielt durch Reduction zwei isomere Bromtoluidine, führte aber seine Versuche nicht bis zur Darstellung der isomeren Toluidine selbst durch. Dabei erklärte er es für wahrscheinlich, dass Körner mit einem Gemenge von zwei isomeren Körpern gearbeitet habe. Andererseits geben Beil-

STEIN und KUHLBERG an, aus flüssigem Toluidin (Orthotoluidin) entstehe ein bei 204° siedendes Jodtoluol, welches bei Oxydation mit chroms. Kali keine Säure liefere, sondern grösstentheils verbrannt werde. Des Vf's. Versuche ergaben Folgendes. Aus Orthotoluidin kann mit grosser Leichtigkeit ein Jodtoluol erhalten werden, welches bei 205–205,5° siedet (211°, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampfe). Bei Oxydation mit Salpetersäure entsteht die bei 156—157° schmelzende Orthojodbenzoësäure, die beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure erzeugt. Aus demselben Jodtoluol kann zwar nicht, oder wenigstens nicht vortheilhaft, durch die vom Vf. angegebene synthetische Methode, aber doch nach der Methode von WURTZ, eine Toluylsäure erhalten werden, die bei 102,5° schmilzt, also Orthotoluylsäure ist. Alle Uebergänge verlaufen völlig glatt und die Zusammengehörigkeit aller erwähnten Körper unterliegt offenbar keinem Zweifel. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1006.)

H. E. Armstrong und **C. L. Field**, Ueber *Steinkohlentheerkresole* und einige *Abkömmlinge von Parakresol*. (Chem. N. **29**. 282; Ber. Chem. Ges. **7**. 1023; Chem. C.-Bl. 1874. 325.)

E. J. Maumené, Studien über den *Zucker*. Vf. hat die Dichte des Zuckers und verschiedener Zuckerlösungen bestimmt und ein neues Saccharimeter construirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 33.)

Jul. Löwe, Ueber *Catechusäure* und *Catechugerbsäure;* Hydrat der Catechusäure, $C_{15}H_{16}O_8$; Catechusäure, $C_{15}H_{14}O_7$; Bleiverbindung der Catechusäure $C_{15}H_{14}O_7PbO$ oder $C_{15}H_{14}PbO_8$; Catechugerbsäure, $C_{15}H_{14}O_8$. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 113.)

Gautier, Versuche über das *Albumin*. MATHIEU und URBAIN haben angegeben, dass man durch vollständiges Entfernen der Kohlensäure mittels der Quecksilberluftpumpe aus Albuminlösung derselben ihre Coagulirbarkeit durch die Wärme entziehen kann. Vf. hat versucht, dasselbe Resultat dadurch zu erlangen, dass er einen Gasstrom während langer Zeit durch eine Albuminlösung streichen liess; es ist ihm jedoch nicht gelungen, ein coagulirbares Albumin zu erhalten. Dagegen hat er manchmal durch Eindampfen einer Albuminlösung im luftleeren Raume einen uncoagulirbaren Stoff bereiten können. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 51; Ber. Chem. Ges. **7**. 952.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. P. Dehérain, Ueber die *Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffes bei der Vegetation*. (Chem. N. **29**. 271.)

L. Dusart, Ueber die *fäulnisswidrige Eigenschaft des schweren Steinkohlenöles*. Der zwischen 210—300° siedende Antheil des Steinkohlentheeres, welcher im Wasser untersinkt, bildet, wenn er von überschüssigem Naphtalin befreit ist, ein leicht bewegliches röthliches Oel von relativ schwachem Geruche. Es ist unlöslich in Wasser, theilt demselben aber doch seinen Geruch mit. Vf. theilt Versuche mit, wonach wenige Tausendstel solchen Oeles, zu faulen Excrementen gesetzt, in kürzester Zeit die Fäulniss verhinderten und den Geruch beseitigten. (C. r. **79**. 229.)

Cazeneuve, **Gautier** und **Daremberg**, Ueber eine *neue stickstoffhaltige Substanz des Organismus*. Eine solche haben die Vff. in der Flüssigkeit von gewissem Hydrops Ovarii aufgefunden, und ausserdem scheint sie noch in dem Parenchym der Lungen, der Leber u. der Milz vorzukommen. Ursprünglich ist die Substanz unlöslich und bildet eine durchscheinende, dicke, durch Zellgewebe in kleinere Abtheilungen zerlegte Masse, die sich aber nach und nach schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, rasch bei 110° auflöst und aus der Lösung durch Alkohol ausgefällt werden kann; nach der Fällung hat sie ihre Löslichkeit in Wasser nicht verloren. Das Millon'sche Reagens färbt sie schön roth, ohne eine Fällung hervorzubringen. Die meisten Reagentien, welche die gewöhnlichen Albuminkörper ausfällen, sind hier ohne Einwirkung, und die neue Substanz giebt nur mit Tanninlösung einen Niederschlag. Die Elementaranalyse der durch Dialyse von Salzen befreiten Substanz ergab: 46,50 C, 6,75 H und 6,01 N. Durch seine Zusammensetzung unterscheidet sich der Körper, dem der Name *Colloidin* beigelegt wird, wesentlich von den Eiweissstoffen; er ist vielleicht ein Zwischenglied zwischen ihnen u. ihren bekannten einfachen Zersetzungsproducten. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 50. 100; Ber. Chem. Ges. **7**. 952.)

J. Resch, Ueber die *Acidität des normalen Harnes*. Allmäliger Zusatz von Salzsäure zu einer sehr verdünnten Lösung von Harnsäure in Soda bringt einen Niederschlag hervor, der sich beim Umschütteln auflöst, bei fernerem Säurezusatze aber wieder niederfällt und permanent ungelöst bleibt; derselbe ist Harnsäure allein, ohne irgend ein Harnsäuresalz. Dieses Präcipitat von Harnsäure löst sich abermals in heisser Natronlösung und wird aus dieser durch Säure wieder niedergeschlagen, und hieraus schliesst Untersucher, dass Harnsäure aus so verdünnten Lösungen wie Harn nicht immer heraus zu krystallisiren vermag, dass dies nur unter günstigen Umständen stattfindet, und zwar hänge dies von molecularen Bedingungen, nicht aber von zunehmender Acidität des Harnes ab. (Chem. N. **29**. 259; Ber. Chem. Ges. **7**. 825.)

Arm. Gautier, Ueber eine *Spaltung des Blutfibrins*. Bekanntlich löst sich das Blutfibrin und besonders das aus dem venösen Blute in 10 procent. wässeriger Kochsalzlösung,

vorausgesetzt, dass es nicht zu lange Zeit in Berührung mit Luft gewesen ist. Diese salzhaltige Fibrinlösung zeigt ein Verhalten, als enthielte sie eine zwischen Albumin u. Caseïn stehende intermediäre Substanz. Denn wie ersteres wird sie durch die Wärme und durch Mineralsäuren coagulirt und wie letzteres durch schwefelsaure Magnesia und verdünnte Essigsäure gefällt. Durch ein sehr einfaches Mittel ist es dem Vf. gelungen, die letzteren Reactionen, welche die Lösung von dem Albumin unterscheiden und welche nur durch die Gegenwart des Kochsalzes veranlasst werden, zu beseitigen. Man braucht nur hinreichend lange die salzhaltige Fibrinlösung in einem Dialysator mit Wasser in Berührung zu lassen und durch einen geringen Zusatz von Blausäure dafür zu sorgen, dass keine Fäulniss eintritt. Hierdurch lässt sich das ganze Kochsalz beseitigen, und wenn man dann die rückständige Lösung durch Destillation im Vacuum bei ungefähr 45° concentrirt, so erhält man eine neutrale Lösung, welche fast alle Eigenschaften des gewöhnlichen Eiweisses besitzt. Sie wird durch Wärme und durch Mineralsäuren coagulirt, nicht dagegen durch verdünnte Essigsäure. Sie gerinnt durch Zusatz von Aetzsublimat wie gewöhnliches Eiweiss, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass sie durch schwefels. Kupfer und durch salpetersaures Silber nicht gefällt wird. Uebrigens hat sie auch die procentische Zusammensetzung des Eiweiss. Bei 61° coagulirt sie und unterscheidet sich in dieser Beziehung von dem Hühnereiweiss, welches zum grössten Theile bei 73° coagulirt. Indess weist Vf. auf eine von ihm bereits im J. 1869 gemachte Mittheilung hin, nach welcher das Hühnereiweiss ausser zwei in der Wärme nicht coagulirbaren albuminartigen Substanzen noch zwei andere Körper dieser Gattung enthält, welche sowohl durch ihr Rotationsvermögen als auch durch ihren Coagulationspunkt verschieden sind: der eine wird bei 60—63°, der andere bei 70—74° unlöslich; ersterer besitzt ein Rotationsvermögen von —43,2°, der zweite von —26° für gelbes Licht. Die aus dem Fibrin entstandene coagulirbare Substanz würde also bezüglich ihres Coagulationspunktes demjenigen Antheile des Hühnereiweisses nahe stehen, welcher bei 62° gerinnt. Sie ist aber nicht die einzige Substanz, welche sich unter dem Einflusse des Chlornatriums aus dem Fibrin bildet, denn, wenn man sie durch Wärme beseitigt, so bleibt in der Lösung noch eine sehr beträchtliche Menge einer durch Wärme und Essigsäure uncoagulirbaren Substanz zurück, welche durch molybdäns. Ammoniak gefällt wird u. sich durch Abdampfen im Vacuum in festem Zustande gewinnen lässt. Sie hinterlässt eine an phosphors. Kalk und Magnesia reiche Asche. Vf. gedenkt später hierauf nochmals zurück zu kommen.

Gelegentlich dieser Mittheilung erwähnt Vf. einer früheren Angabe von **Béchamp** über das Vorkommen mehrerer Albuminarten im Hühnereiweisse, wobei der Genannte indess eine von ihm (Gautier) vorausgegangene, noch frühere Mittheilung unberücksichtigt gelassen habe. (C. r. **79**. 225.)

Béchamp erhebt hiergegen Einspruch. (C. r. **79**. 393.)

H. Kämmerer, Ueber *die arzneiliche Wirkungsweise des Jodkaliums und des Sublimates*. (Virch. Arch.; N. Rep. Pharm. **23**. 400.)

M. M. P. Muir, Ueber neuseeländisches *Kaurigummi*. Dieses von Dammara australis stammende Gummi ist bis zu 52 p. c. in Weingeist und ein wenig auch in Wasser löslich. Die weingeistige Lösung enthält Spuren von Bernstein- und Benzoësäure. Es löst sich leicht in conc. Schwefelsäure und wird von Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen. Bei trockner Destillation wird ein Oel erhalten, das beim Fractioniren eine zwischen 155—165° C. siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O_7$ liefert. (Chem. N. **29**. 260; Ber. Chem. Ges. **7**. 827.)

F. A. Flückiger, Ueber einige *Campherarten*. (N. Rep. Pharm. **23**. 325.)

D. Hanbury und **Sydn. Plowmann**, Ueber einen besonderen Campher aus China, *Ngaï-Campher*. (N. Rep. Pharm. **23**. 321. 323.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

O. Loew, Ueber den *Wheelerit*, ein neues fossiles Harz. Dieses im nördlichen Theile von Neumexico aufgefundene Harz besteht aus 73,11 Kohlenstoff, 7,31 Wasserstoff u. 19,58 Sauerstoff, woraus Vf. die Formel C_5H_6O ableitet. Er glaubt, dass das Molekül wahrscheinlich 5—6 Mal grösser, als diese Formel angiebt, sei. (Sill. Americ. Journ. [3] **7**. 571.)

A. Liversidge, Ein *neues Mineral* aus Neu-Caledonien. Dasselbe ist ein wasserhaltiges Doppelsilicat von Magnesia und Nickel, $(NiOMgO)_{10}(SiO_2)_8 + 3H_2O$, und kommt meist in Gemeinschaft mit Chromeisenerzstratit vor. Es ist apfelgrün; Härte 2,5, spec. Gew. 2,27. In Wasser getaucht zerspringt es mit Krachen und wird gleichzeitig durchsichtig. (Chem. N. **29**. 212; J. Chem. Soc. [2] **12**. 613.)

Ant. Guyard, Ueber *Beimengungen des Rohsalpeters*. Der Rohsalpeter ist häufig schwefelgelb oder violet gefärbt. Man hat sich über die Ursache dieser Färbung gestritten; am meisten fand die Ansicht, welche die Färbung für organischen Ursprunges erklärt, Anklang. Vf. hat darüber Untersuchungen angestellt und gefunden, dass die gelbe Farbe

von chroms. Kalium und die violette von salpetersaurem Mangan herrührt. Dem ersteren Salze verdanken auch die Mutterlaugen der Salpeterfabriken ihre gelbe Färbung.

In den natürlichen Rohsalpetern finden sich auch häufig steinige Massen, welche mit einem gelben Ueberzuge bedeckt sind. Dieser besteht aus erdigen, nicht krystallinischen Substanzen, welche aus variablen Mengen von chromsaurem Calcium und chromsaurem Magnesium bestehen. — Wie bekannt, findet sich in den natürlichen Salpetern auch eine Jodverbindung u. zwar jodsaures Kalium (nicht jods. Natrium oder Jodnatrium, wie man in der Regel annimmt). Vf. hat indess gefunden, dass auch ein Natriumsalz vorkommt, u. zwar überjods. Natrium. Wenn ein Salpeter jodhaltig ist und man kann dessen Gegenwart weder durch successive Behandlung mit Palladiumchlorür oder Nitrat oder Natriumsulphid, noch durch Chlorwasser und Stärke nachweisen, so ist das Jod im Zustande von überjods. Natrium enthalten. Bemerkenswerth ist, dass, wenn das Jod im Zustande von Jodsäure im Salpeter existirt, diese immer an Kali gebunden ist, während, wenn sie als Ueberjods. vorkommt, dieselbe stets als Natronsalz vorhanden ist. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 60.)

H. B. Yardley, Analyse eines *Koprolithen* von Jerusalem: 9,41 Wasser, 2,22 Schwefel, 11,05 Phosphorsäure (entsprechend 24,12 Superphosphat), 2,33 Kohlensäure (entsprechend 5,29 kohlens. Kalk), 3,87 Schwefelsäure, 13,40 Kalk, 4,25 Eisenoxyd, 53,30 Sand. (Chem. N. **29**. 280.)

Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen,

von

Jul. Thomsen.

Ueber die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Säuren des Phosphors liegen ältere Versuche von Andrews, Abria und Favre vor. Es schien dem Vf. aber doch angemessen, die erhaltenen Resultate durch eine Reihe von neuen Versuchen zu revidiren und zu vervollständigen. Da die Orthophosphorsäure und die phosphorige Säure sowohl im krystallisirten Zustande wie auch als Flüssigkeit und in wässriger Lösung bekannt sind, so hat er seine Untersuchung auf alle drei Zustände ausgedehnt; für die unterphosphorige Säure, die sich nach der von ihm beschriebenen Methode im krystallisirten Zustande darstellen lässt, hat er die Untersuchung ebenfalls auf die drei Zustände ausdehnen können.

1. *Schmelzwärme und Lösungswärme der phosphorigen Säure.* — Wird eine Lösung von phosphoriger Säure eingedampft, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 180° zeigt, so bildet sie eine dickflüssige Masse, welche nach einigen Stunden, oft schon nach einigen Minuten, vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sehr leicht lässt sich die Krystallisation hervorrufen, wenn man in die abgekühlte Flüssigkeit einen Krystall von phosphoriger Säure hinein legt; es erstarrt dann sehr schnell die ganze Masse unter Wärmeentwickelung, ebenso wie andere überschmolzene Körper. Der Schmelzpunkt der phosphorigen Säure, PO_3H_3, ist nach des Vfs. Untersuchungen 70°,1. Da die Säure demnach sowohl im krystallisirten, wie im geschmolzenen Zustande bei der gewöhnlichen Lufttemperatur existiren kann, ist es leicht, die Schmelzwärme der Säure zu bestimmen; es ist hinreichend, einerseits die krystallisirte, andererseits die geschmolzene Säure in derselben Wassermenge bei derselben Temperatur zu lösen und die entsprechende Wassermenge zu messen; die Differenz der beiden Werthe ist dann die Schmelzwärme der Säure.

Es wurden in jedem Versuche etwa $^1/_4$ Molekül der Säure PO_3H_3, d. h. etwa 20,5 Grm., in 600 Grm. Wasser, bei einer Temperatur von 18—19° gelöst. Die krystallisirte Säure zeigte in diesen Versuchen eine sehr schwache Wärmeabsorption, nämlich — 126° bis — 132°, im Mittel — 130°. Die flüssige Säure zeigte dagegen

eine starke Wärmeentwickelung; in zwei Versuchen 2961 und 2922^c, im Mittel 2940^c. Es ist demnach:

die Lösungswärme der krystallisirten	PO_3H_3	— 130^c	pro Molekül,
„ „ „ flüssigen	PO_3H_3	+ 2940	„ „
die latente Schmelzwärme bei 18^0		— 3070	„ „

Die zur Lösung benutzte Wassermenge betrug etwa 120 Molekül Wasser für jedes Molekül PO_3H_3; da dieses 82 wiegt, ist demnach die latente Schmelzwärme für jedes Gramm der Säure nur 37^c,4.

2. *Schmelzwärme und Lösungswärme der Orthophosphorsäure.* — Die Orthophosphorsäure verhält sich wie die phosphorige Säure. Die durch Concentration einer Lösung erhaltene Säure, PO_4H_3, erstarrt mit der Zeit, obgleich weit schwieriger, als die geschmolzene phosphorige Säure. Dagegen beginnt die Krystallisation augenblicklich, wenn man die Flüssigkeit mit etwas krystallisirter Säure in Berührung bringt. Da die krystallisirte und geschmolzene Säure bei der gewöhnlichen Lufttemperatur gleichzeitig bestehen können, kann die Bestimmung ihrer Schmelzwärme in der oben besprochenen Art gemacht werden. Der Schmelzpunkt der Phosphorsäure, PO_4H_3, ist nach des Vfs. Untersuchung 38,6^0.

Es wurde in jedem Versuche etwa $^1/_4$ Molekül der Säure in 600 Grm. Wasser bei der Temperatur von 18—19^0 gelöst und die Wärmetönung gemessen. Sowohl beim Auflösen der krystallisirten als der geschmolzenen Säure tritt eine Wärmeentwickelung hervor; für die krystallisirte Säure 2680 bis 2698, im Mittel 2690^c; für die geschmolzene Säure 5222 bis 5201, im Mittel 5210^c. Es ist demnach:

die Lösungswärme der krystallisirten	PO_4H_3	2690^c	pro Molekül,
„ „ „ flüssigen		5210	„ „
die latente Schmelzwärme bei 18^0		— 2520	„ „

Die Wassermenge betrug in diesen Versuchen etwa 120 Moleküle für jedes Mol. Säure PO_4H_3. Die Schmelzwärme ist ziemlich gering und beträgt nur 25,7 für jedes Grm. Säure.

3. *Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure.* — Vf. hat in einer vorhergehenden Mittheilung die Darstellung krystallisirter unterphosphoriger Säure (C.-Bl. 1874. 531) bekannt gemacht. Es ist demnach leicht, mehrere 100 Grm. dieses neuen Körpers darzustellen; da aber sein Schmelzpunkt bei 17,4^0 liegt, ist es bei jetziger Sommertemperatur schwierig, die Schmelzwärme desselben in der für die anderen Säuren angewandten Art zu bestimmen. Vf. hat jedoch eine derartige Bestimmung versucht und folgende Resultate erhalten:

latente Schmelzwärme der Säure	PO_2H_3	— 2400^c,
Lösungswärme der krystallisirten Säure		— 200
„ „ geschmolzenen Säure		+ 2200.

4. *Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure.* — Obgleich die phosphorige Säure starke Affinität zum Sauerstoffe besitzt, geht doch die Oxydation derselben in wässeriger Lösung nur langsam, man mag Chlor, Brom oder andere oxydirende Mittel benutzen. Am schnellsten scheint die Oxydation durch Bromwasser zu geschehen, und Vf. hat deshalb dieses Mittel für die quantitative Bestimmung benutzt. Das benutzte Bromwasser enthielt etwa 2,5 p. c. Brom gelöst, und für jeden Versuch wurden 560 Grm. dieser Lösung benutzt. Das Gewicht der in jedem Versuche oxydirten phosphorigen Säure betrug 3,0—3,8 Grm.; die Säure wurde im krystallisirten Zustande abgewogen und dem Bromwasser hinzugefügt. Die Oxydation dauerte etwa 3—4 Minuten; dagegen geht die Oxydation bedeutend langsamer, wenn man nicht wie hier einen Ueberschuss von Bromwasser verwendete.

Als Mittel aus 5 Versuchen resultirt, dass die Wärmetönung für jedes Molekül krystallisirter phosphoriger Säure, welches mittels Bromwasser oxydirt wird, 64890^c beträgt, d. h.

$$(P\Theta_3H_3 \text{ kryst.}, Br_2Aq) = 64890.$$

Der chemische Process ist bekanntlich:

$$P\Theta_3H_3 + Br_2Aq = P\Theta_4H_3Aq + 2BrHAq,$$

und die entsprechende Reactionsformel wird:

$$(P\Theta_3H_3 \text{ kryst.}, Aq) + (P\Theta_3H_3Aq,\Theta) + 2(BrAq,H) - (H_2,\Theta) = 64890.$$

Da nun nach des Vfs. publicirten Versuchen:

$$\begin{aligned}(P\Theta_3H_3 \text{ kryst.}, Aq) &= - \quad 130^c\\ 2(BrAq,H) &= + 55680\\ (H_2,\Theta) &= \quad 68360\end{aligned}$$

resultirt für die Oxydationswärme einer wässerigen Lösung der phosphorigen Säure:

$$(P\Theta_3H_3Aq,\Theta) = 77700^c.$$

Diese Grösse ist selbstverständlich die Differenz zwischen der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, und da Vf. für beide Säuren sowohl die Lösungswärme als die Schmelzwärme oben angegeben hat, kann man die Differenz der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure sowohl für den krystallisirten, als auch den geschmolzenen und den gelösten Zustand der beiden Säuren berechnen. Es wird dann:

a) krystallisirte Säuren	$(P,\Theta_4,H_3) - (P,\Theta_3,H_3)$	$= 74880^c$
b) flüssige Säuren	$(P,\Theta_4,H_3) - (P,\Theta_3,H_3)$	$= 75430$
c) wässerige Lösungen	$(P,\Theta_4,H_3,Aq) - (P,\Theta_3,H_3,Aq)$	$= 77700.$

5. *Oxydation der unterphosphorigen Säure zu Phosphorsäure.* — Die Oxydation der unterphosphorigen Säure hat Vf. ebenfalls durch Bromwasser vollzogen. In jedem Versuche wurden 2,85 Grm. unterphosphorigsaurer Baryt in Bromwasser gelöst. Das Barytsalz hatte die Zusammensetzung $Ba(P_2\Theta_4H_4)_2 + H_2\Theta = 285$. Auch diese Oxydation verläuft langsam, doch schneller, als bei der Anwendung von Chlor als Oxydationsmittel; etwa 8 Minuten waren nöthig zur vollen Oxydation. Als Mittel der Resultate resultirt:

$$(BaP_2\Theta_4H_4\Theta H_2, 8\,BrAq) = 138700^c.$$

Nach des Vfs. publicirten Versuchen ist nun:

$$\begin{aligned}(\overline{B}aP_2\Theta_4H.\Theta H_2,Aq) &= \quad 290^c\\ (\overline{B}aAq,2HBrAq) &= 27780\\ (\overline{B}aAq,2P\Theta_2H_2Aq) &= 30930,\end{aligned}$$

und es resultirt dann:

$$(P\Theta_2H_3Aq,\Theta_2) = 165500^c$$

als diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation von unterphosphoriger Säure zu Phosphorsäure in wässeriger Lösung entspricht.

Da ferner

$$(P\Theta_2H_3Aq,\Theta_2) = (P\Theta_2H_3Aq,\Theta) + (P\Theta_3H_3Aq,\Theta),$$

und da Vf. für die letzte Grösse oben den Werth 77700^c gefunden hat, so wird;

$$(P\Theta_2H_3Aq,\Theta) = 87800^c,$$

d. h. Wärmetönung bei der Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure.

Die hier bestimmten Werthe 77700 und 87800^c entfernen sich ziemlich stark von den von Favre im Jahre 1853 gefundenen Werthen 69080 und 92090^c.

Da Vf. oben die Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure bestimmt hat, lässt sich auch die Oxydationswärme der unterphosphorigen Säure berechnen für den Fall, dass die krystallisirte oder die geschmolzene Säure sich zu

phosphoriger Säure oder Phosphorsäure oxydirt, ohne dass der Aggregatzustand sich ändert. Es wird dann:

kryst. Säuren	(PO_2H_3,O)	= 87730^c
	(PO_2H_3,O_2)	= 162660
geschmolzene Säuren	(PO_2H_3,O)	= 87060
	(PO_2H_3,O_2)	= 162510
Lösungen	(PO_2H_3Aq,O)	= 87800
	(PO_2H_3Aq,O_2)	= 165500

Um die Bildungswärme der drei Säuren auf die Bildung aus den Elementen zurückzuführen, bedarf es nur einer Bestimmung der directen Oxydation des Phosphors, wie sie nun folgt.

6. *Die Oxydation des Phosphors.* — Die Oxydation des Phosphors hat Vf. mittels einer sehr verdünnten Jodsäurelösung vollzogen. Das Verhalten der Jodsäurelösung ist verschieden, je nachdem die Lösung concentrirt oder verdünnt ist, und je nachdem Jodsäure oder Phosphor im Ueberschusse zugegen ist. Concentrirte Jodsäurelösung, im Ueberschusse angewandt, oxydirt den Phosphor allmälig zu Phosphorsäure, indem sich feines Jod ausscheidet; die erste Phase des Processes ist die Bildung von phosphoriger Säure, welche sich rasch vollzieht; die zweite die fernere Oxydation zu Phosphorsäure, welche bedeutend langsamer fortschreitet. Diese Methode ist schon von Ditte, Troost und Hautefeuille benutzt worden. Wirkt dagegen ein Ueberschuss von Phosphor auf eine verdünnte Jodsäurelösung, dann bildet sich Jodwasserstoffsäure, indem der Phosphor theils zu phosphoriger, theils zu Phosphorsäure oxydirt wird.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung von Lithium, von H. Schnitzler. Mittels einer Batterie von 12 Bunsen'schen Elementen geschieht die Reduction von mit etwas Chlorammonium versetzten, in einem grossen Porcellantiegel geschmolzenen Chlorlithiums. Der grossen, den arbeitenden Chemiker hindernden Hitze eines Thonofens wegen geschieht das Schmelzen am besten mittels eines guten 24-Brenners. Man kann dann den an dem den negativen Pol bildenden dicken Eisendrathe sich ansammelnden Lithiumtropfen durch Emporheben des Eisendrathes mittels eines kleinen eisernen Löffels durch geschicktes Abwerfen in Petroleum kugelförmig gewinnen. Man erhält Kugeln bis zu 1 Cmtr. Durchmesser, welche von anhängendem Chlorlithium befreit, in einer eisernen Form durch eine feine Oeffnung zu silberglänzendem Drathe durchgequetscht werden können, der in Petroleum schwimmend in einem Glasrohre eingeschmolzen, eine interessante Erscheinung ist. Das bei dem Ausschöpfen erhaltene Chlorlithium kann man mit dem etwa anhängenden Petroleum wieder in den Porcellantiegel werfen und so das gesammte theure Chlorlithium ausnutzen. Wohl vorbereitet, kann man in einem Tage 25 Grm. und mehr darstellen. (Pol. J. 211. 485.)

Verfahren zur Bereitung des Blutfarbstoffes, von Béchamp. Defibrinirtes Blut wird mit Wasser verdünnt, mit Bleiessig ausgefällt, dann filtrirt, mit ammoniakalischem Bleiessige versetzt und bei Abschluss von Kohlensäure von Neuem filtrirt. Durch die beiden Fällungen sind die Albuminate des Blutes beseitigt und die filtrirte Flüssigkeit enthält nur noch den Farbstoff, die Salze und wahrscheinlich den Harnstoff des Blutes. Man versetzt sie mit dem halben Volumen Alkohol, fügt von Neuem ammoniakalischen Bleiessig hinzu, der jetzt den Farbstoff ausfällt. Der bei Kohlensäureabschluss gut gewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt u. durch Kohlens. zerlegt. Die so erhaltene Lösung des Blutfarbstoffes ist frei. (C. r. 78. 850.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 38. **Chemisches** 23. September 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen, von Jul. Thomsen. (Schluss.) — Die Wärmetönung bei der Bildung der Arsensäure und der arsenigen Säure aus ihren Elementen, von Jul. Thomsen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Tommasi, Ueber die *Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in der Atmosphäre.* (Chem. N. **29.** 284.)

O. Reynolds, Ueber die Kräfte, welche bei der *Verdampfung von* und der *Condensation auf Oberflächen* in Thätigkeit treten. (Chem. N. **30.** 11.)

T. L. Phipson, Messen der *chemischen Wirkung des Sonnenlichtes.* (Chem. N. **30.** 33.)

Gawalovski, Cylinder zur bequemen Erzeugung von *Normaltemperaturen bei Spindelungen.* Um die Correctionen bei aräometrischen Bestimmungen zu vermeiden, bringt Vf. die in einem Fusscylinder enthaltene Flüssigkeit dadurch auf die Normaltemperatur, dass er jenen in ein weiteres Blechgefäss setzt, welches oben und unten eine in ein Trichterrohr ausgehende Ansatzröhre trägt. Durch Eingiessen von warmem, resp. kaltem Wasser regulirt man die Temperatur. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 148.)

R. Frühling und **Jul. Schulz**, *Filz-Filter.* Die Vff. beschreiben eine Vorrichtung, welche nach dem von Scheibler (C.-Bl. 1874. 138) angegebenen Principe construirt ist und zu verschiedenen Filtrationen mit bestem Erfolge angewendet werden kann. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 146.)

3. Anorganische Chemie.

Th. Andrews, Ueber das *Ozon.* Historisches. Darstellung durch Elektrolyse (meist Zusammenstellung längst bekannter Dinge; neu dürfte die Beobachtung sein, dass trocknes Ozon, selbst wenn es in solcher Menge vorhanden ist, dass es Jodkaliumpapier schnell röthet, durch starkes Schütteln mit feinen Glasstückchen leicht zersetzt wird, obwohl es in zugeschmolzenen Glasröhren fast unbestimmt lange aufbewahrt werden kann). Vorkommen in der Luft. Endlich physiologische Wirkungen; hierüber vergl. u. unter physiol. Chem. (Vorgetr. in der Roy. Soc. of Edinburgh; Pogg. Ann. **152.** 311.)

E. Reichardt, Darstellung *jodsaurer Salze* und der *Jodsäure.* Die Darstellung der Jodsäure direct aus Jod geschieht entweder durch Einwirkung von starker Salpetersäure oder von Chlor, unterchloriger Säure, Unterchlorsäure etc., giebt jedoch nur eine sehr schwache Ausbeute und verlangt eine lang dauernde Einwirkung, so dass deshalb diese Gewinnung für gewöhnlich umgangen wird und man meistentheils die Zersetzung eines jods. Salzes, namentlich des Barytzalzes, vorzieht. Dieselbe oxydirende Wirkung, wie Chlor oder unterchlorige Säure sie auf Jod äussern, üben natürlich auch die unterchlorigsauren Salze aus und kann man auf diese Weise sehr rasch Jod oder lösliche Jodide in jodsaure Verbindungen überführen, so rasch, dass das Experiment sich sogar sehr zu *Vorlesungsversuchen* empfiehlt. Giebt man Jod zu einer Chlorkalklösung oder Chlornatronlösung, so löst sich dasselbe bald auf, die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend von freiem Jod, ist aber genügend unterchlorige Säure da, so tritt sehr rasch völlige Entfärbung ein und die

damit verbundene Bildung der Jodsäure. Dass alles Jod in Jods. übergeführt wurde, ist leicht bei Zusatz einer Säure festzustellen, da dann kein Jod mehr ausgeschieden werden darf. Ebenso wie man Jod direct in unterchlorigsaurem Salze lösen und in jodsaures Salz überführen kann, geschieht dies mit Jodkalium, Jodnatrium u. s. w. Nimmt man z. B. eine klar filtrirte Chlorkalklösung und fügt diese zu einer Lösung von Jodkalium, bis bei weiterem Zusatze keine Ausscheidung von Jod mehr stattfindet, so beginnt sehr bald eine Krystallisation von jodsaurem Kalke, welcher bei ruhigem Stehen oft in prachtvoll glänzenden prismatischen Krystallen sich gruppenweise anhäuft. Durch weiteres Eindunsten der Lauge wird endlich der jodsaure Kalk fast ganz vollständig gewonnen, so dass man recht gut diese Methode zur Abscheidung von Jod aus Abfällen gebrauchen kann. Kocht man jodhaltende Abfälle mit einem Ueberschusse von Natron oder Soda, so erhält man ein Gemenge von Jodid und jodsaurem Salze, zu dem Filtrate fügt man Chlorkalk, bis kein Jod mehr abgeschieden wird und ebenso wenig Salzsäure dies bewirkt, wo dann alles Jod als Jodsäure vorhanden ist. Hierauf säuert man mit Salzsäure schwach an, um den etwa mit gefällten kohlensauren Kalk etc. zu entfernen. Der jodsaure Kalk bleibt theilweise ausgeschieden und unlöslich, und wird durch Filtriren geschieden. Das Filtrat giebt bei weiterer Concentration noch ferner jodsauren Kalk. Hat man in ziemlich concentrirten Jodlösungen den gewöhnlichen Chlorkalk zur Bildung der Jodsäure verwendet, so enthält nach schliesslichem Ansäuren mit Salzsäure der Rückstand schon viel jodsauren Kalk; derselbe löst sich jedoch bei weiterem Kochen mit Wasser und wenig Salzsäure auf und kann nach dem Filtriren durch Eindunsten völlig rein auskrystallisirt werden. Als Vorlesungsversuch eignet sich wiederum die klare Chlorkalklösung, welche man im Uebermaasse zu Jodid giebt, oder letzteres zu ersterer. Sobald die nöthige Sättigung oder völlige Oxydation zu Jodsäure eingetreten, beginnt sofort die Krystallisation des jodsauren Kalkes. Natürlich kann man ebenso mit Chlornatron jodsaures Natron gewinnen, oder durch Chlorbaryt das Barytsalz etc. Die erhaltenen Krystalle von jodsaurem Kalk sind die wasserhaltende Verbindung $CaJ_2O_6 + 5H_2O$.

Die Jodsäure lässt sich sehr leicht und rein aus dem oben genannten Kalksalze darstellen; da die Krystalle des letzteren jedoch leicht verwittern und so Wasser verlieren, ist es für die Darstellung der Jodsäure geeigneter, das gegebene Salz gut zu mischen und in einer Probe den Kalk zu bestimmen, um dann die Zersetzung durch die äquivalente Menge Schwefelsäure zu bewirken. Der Gyps krystallisirt bald und zuletzt vollständig heraus, wird entfernt, worauf dann später die Krystallisation der Jodsäure erfolgt, welche völlig farblos gewonnen werden kann. Da durch Glühen der jodsauren Salze Jodide entstehen, kann man aus jodsaurem Kali oder Natron die entsprechenden Jodide leicht gewinnen und verwerthen. (Arch. Pharm. [3] **5**. 109.)

A. Basarow, Ueber die *Fluoxyborate*. Nachdem Vf. die Nichtexistenz der Fluoxy-Borsäure (Fluorsäure-Borsäure, C.-Bl. 1874. 306) dargethan, hat er sich mit dem Studium der vermeintlichen fluoxybors. Salze beschäftigt und kommt zu dem Resultate, dass die Existenz derselben zweifelhaft ist. (C. r. **79**. 483.)

West hat auf Grund von Graham's Angaben das Atomvolumen des vom Palladium *occludirten Wasserstoffes* bestimmt und dasselbe ungefähr halb so gross gefunden wie in den organischen Verbindungen. Vf. äussert sich dahin, dass der Wasserstoff im Zustande der Occlusion „mineralisirt" ist und zieht hieraus einige Schlussfolgerungen über die Affinitätsverhältnisse der Körper im Zustande der Occlusion. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 100.)

W. Ramsay, Ueber *Wasserstoffsupersulphid*. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumpersulphid bildet sich ein schweres Oel, welches nach der Analyse eine zwischen H_2S_7 und H_2S_{10} variirende Zusammensetzung hat. Dasselbe kann selbst unter vermindertem Drucke nicht destillirt werden. Es schmeckt unangenehm sauer und seine Dämpfe reizen die Augen zu Thränen; es ist ein weit kräftigeres Reductionsmittel als Schwefelwasserstoff. (Chem. N. **29**. 283.)

H. C. Dibbits, Ueber die *Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in Lösungen von essigsaurem Natron*. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 137; C.-Bl. 1874. 68.)

W. Skey, Bildung gewisser metallischer *Doppel-Sulphocyanide*: Eisenquecksilbersulphocyanid, Eisengoldsulphocyanid, Quecksilberkobaltsulphocyanid, Quecksilbermolybdänsulphocyanid, Ammoniumplatinsulphocyanid. (Chem. N. **30**. 25.)

D. Walker, Ueber die Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff auf Calcium-, Barium-, Magnesium- und Zinkhydrat*. Wenn man Kalkmilch mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und sich selbst überlässt, so entsteht nach einiger Zeit ein orangegelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung Vf. durch die Formel $CaCS_3.2CaH_2O_2 + 6H_2O$ ausdrückt. Dieses basische Calciumsulphocarbonat ist ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, aber in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe in geringen Mengen löslich. Diese Lösung wird durch Erhitzen zersetzt. Mit verdünnter Schwefel-, Salpeter-, Salz- u. Essigsäure wird die Verbindung zersetzt, wobei gelbe ölige Tropfen von Sulphokohlensäure $(CS_2)''H_2$ entstehen.

Barium- und Magnesiumhydrat werden selbst nach längerer Zeit nicht angegriffen. (Chem. N. **30**. 28.)

de Regnon, Ueber die *Passivität des Eisens*. (C. r. **79**. 299.)

E. Reichardt, *Brüchiges Platin*. Vf. bekam ein Stück Platinblech von einem Schwefelsäurekessel, der nach kurzem Gebrauche Risse bekommen hatte, zur Untersuchung. Das Metall war spröde, durch und durch krystallinisch und liess sich mit Leichtigkeit brechen. Spec. Gew. 20,905. Die Analyse ergab 99,430 Platin, 0,466 Kupfer (im Mittel), 0,013 Eisen und 0,30 Silicium. Vf. schreibt die fehlerhafte Beschaffenheit des Metalles nur dem Siliciumgehalte zu, da ja bekanntlich die Platinsiliciumlegirungen spröde sind. (Arch. Pharm. [3] **5**. 123.)

4. Organische Chemie.

Wurtz, Ueber das *Aldol-Ammoniak*. Diese Verbindung giebt durch Wasserverlust mehrere Basen, von denen die eine, bei höherer Temperatur flüchtig, stark nach Conicin riecht. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 100.)

E. Neison, Ueber die *Zersetzung des Ricinusöles* durch Kalihydrat. Hierbei treten je nach der Temperatur verschiedene Zersetzungsproducte auf, unter denen sich aber immer Octylalkohol und Methylhexylketon vorfinden. Mitunter entsteht auch etwas Octylen, niemals aber Heptylalkohol. (Chem. N. **29**. 283; Journ. Chem. Soc. [2] **12**. 507.)

B. C. Brodie, Ueber die Synthese des *Formylaldehydes*. Vf. liess, wie bei seinen früheren Versuchen (C.-Bl. 1873. 451) dunkle elektrische Entladungen auf ein Gemenge aus gleichen Volumen Wasserstoff und Kohlensäure einwirken. Hierbei fand sich unter den erzeugten Producten auch eine geringe Menge Formylaldehyd neben etwas Sumpfgas und viel unveränderter Kohlensäure und Wasserstoff. Die Entstehung des Aldehydes kann durch die Gleichung $\mathrm{CO_2 + 2\,H_2 = COH_2 + H_2O}$ ausgedrückt werden. (L'Inst. 1874. 229.)

K. Zaleski, Ueber die *Identität der Walter'schen Moringasäure mit der Oelsäure*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1013.)

G. Delitsch, Ueber die Einwirkung des *Chlorkohlensäureäthers auf Rhodanammonium*. Vf. hat früher von ihm begonnene Versuche über diesen Gegenstand wieder aufgenommen. Da während dessen die Arbeit von Henry über die Schwefelcyankohlensäure und deren Derivate (C.-Bl. 1874. 436) erschienen ist, welche mehrere Differenzen mit den vom Vf. beobachteten Thatsachen aufweist, so stellt letzterer seine Beobachtungen mit denen Henry's zusammen und giebt als Resultat seiner Arbeit Folgendes an. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium in Gegenwart von Alkohol nimmt letzterer an der Reaction Theil, indem sich ein Molekül Alkohol mit einem Mol. sich bildenden Rhodankohlensäureäthers vereinigt zu einer Verbindung von der Formel $\mathrm{C_6O_3NSH_{11}}$, welche als Säure betrachtet werden kann, da sie ein durch Basen vertretbares Wasserstoffatom besitzt, das im Kalisalze durch Kalium ersetzt ist. Henry sagt, dass bei derselben Reaction Rhodankohlensäureäther gebildet werde, dass dieser mit alkoholischem Kali rhodankohlensaures Kali liefere, welches seinerseits bei der Behandlung mit Säuren freie Rhodankohlensäure entstehen lasse. Der Verlauf seiner Reactionen, das chemische und physikalische Verhalten der von ihm als Derivate der Rhodankohlensäure beschriebenen Producte stimmen mit denen des Vfs. fast ganz überein; dabei unterscheidet sich aber der Körper $\mathrm{C_6O_3NSH_{11}}$ vom Rhodankohlensäureäther durch einen Mehrgehalt von $\mathrm{C_2H_6O}$; das rhodankohlensaure Kali und die Rhodankohlensäure würden von den entsprechenden Verbindungen $\mathrm{C_6O_3NSH_{10}K}$ und $\mathrm{C_6O_3NSH_{11}}$ durch ein Minus von $\mathrm{C_4H_{10}O}$ unterschieden sein. Es wäre äusserst interessant, wenn bei kleinen Abänderungen des Verfahrens wirklich diese so verschiedenen Producte entständen, und wenn dieselben wirklich mit einander so viel Aehnliches hätten, dass man sie nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten kaum von einander unterscheiden kann. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 116.)

E. v. Meyer, Ueber eine neue Bildungsweise des *Akroleïns aus Aethylen*. Im Verlaufe einer noch nicht völlig abgeschlossenen ausgedehnten Untersuchung über die unvollkommene Verbrennung von Gasen, namentlich von Kohlenwasserstoffen, u. die bei derselben sich äussernden Affinitätswirkungen beobachtete Vf. eine Entstehungsweise des Akroleïns, welche zwar nicht zu einer Darstellung desselben geeignet, wohl aber theoretisch interessant ist. Werden dem Aethylen zur Verbrennung nur geringe Mengen Sauerstoff dargeboten, so wird die Entzündlichkeitsgrenze im geschlossenen Eudiometer erreicht, wenn neben 100 Vol. $\mathrm{C_2H_4}$ etwas mehr als 60 Vol. Sauerstoff (also etwa $^1/_5$ des zur vollständigen Verbrennung nöthigen Quantums) vorhanden sind. Wenn ein solches Gemenge im Eudiometer durch einen elektrischen Funken entzündet wird, so findet eine langsame Verpuffung statt unter gleichzeitiger reichlicher Ausscheidung von Kohlenstoff u. Vergrösserung des Volumens. Man kann den Verlauf der Verbrennung mit dem Auge gut verfolgen. Von der Entzündungsstelle bewegt sich ein Feuerball von röthlich gelbem Lichte abwärts zur Oberfläche des Quecksilbers. Bei Anwendung eines Rohres von 22 Mm. Durchmesser betrug die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung 400—450 Mm. in der Secunde, in einem

engeren Eudiometer (17 Mm. Durchmesser) war dieselbe merklich geringer (etwa 300 bis 350 Mm.). Vermehrt man den Sauerstoff allmälig, bis derselbe nahezu ein dem Aethylen gleiches Volumen erreicht, so wird die Intensität und Geschwindigkeit der Verpuffung gesteigert, während die Kohleausscheidung sich vermindert; die Zunahme des Volumens steigt in demselben Verhältniss. Durch zahlreiche eudiometrische Analysen hat Vf. constatirt, dass der Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd verwendet und der mit ersterem verbundene Wasserstoff abgespalten wird. Die erhebliche Wärmeentwickelung veranlasst die Zersetzung eines Theiles des nicht angegriffenen Aethylens unter Kohleabscheidung und Bildung condensirter Kohlenwasserstoffe. Nicht alles Kohlenoxyd findet sich als solches in dem resultirenden Gase; ein Theil hat sich mit Aethylen zu Akroleïn vereinigt. Auf die Anwesenheit dieses Körpers liess der eigenthümliche stechende Geruch schliessen, welcher neben dem nach Russ und höheren Kohlenwasserstoffen besonders dann hervortrat, wenn eine starke Kohleausscheidung erfolgt war, also bei Anwendung möglichst geringer Mengen Sauerstoff. Da das Akroleïn sich unter diesen Umständen nur in minimalen Mengen bilden konnte, so stellte Vf. sich zur Nachweisung desselben in mehreren Gasometern geeignete Gemische (auf 100 Vol. C_3H_4 62—65 Vol. O) her. Versuche, grössere Mengen derselben verpuffen zu lassen, misslangen wegen zu starker Explosivität. Ein gleich ungünstiges Resultat erhielt Vf., als er successive die Verpuffungen in einer durch Glashähne abschliessbaren Röhre vornahm. In diesem Falle werden wahrscheinlich die geringen Mengen des schon vorhandenen Akroleïns durch die bei der folgenden Explosion eintretende Temperatursteigerung zerstört.

Es blieb nichts übrig, als kleine Portionen des Gemisches zu verpuffen und den Inhalt der Eudiometer jedesmal mit alkoholfreiem Aether zu schütteln.*

Nach häufiger Wiederholung dieser Operation erhielt Vf. eine dunkel goldgelbe, grünlich fluorescirende ätherische Lösung, welche mit feuchtem Silberoxyd versetzt unter starkem Schütteln im Wasserbade verdunstet wurde. Allmälig, namentlich gegen Ende der Destillation, bekleidet sich die Innenwand des Gefässes mit einem prächtigen Silberspiegel. Der mit wenig Wasser versetzte Rückstand wurde heiss abfiltrirt; aus dem Filtrate schieden sich zuerst flockige Aggregate ab; nach weiterem Verdunsten unter dem Exsiccator bei Lichtabschluss setzten sich kleine schwach irisirende Krystallgruppen ab, welche vollständig die Eigenschaften des akrylsauren Silbers besassen. Da das Salz nicht genügend rein, auch nicht in zureichender Menge für eine Analyse gewonnen werden konnte, so stellte Vf. sich zum Vergleich aus Akroleïn unter ähnlichen Bedingungen akrylsaures Silber dar. Die Identität beider Salze ergab sich aus der Aehnlichkeit der Krystallform, sowie aus dem bei der Zersetzung mit Schwefelsäure hervortretenden Akrylsäuregeruch. Ebenso unverkennbar bewies der starke zu Thränen reizende Geruch beim Erhitzen des Salzes die Natur desselben. Endlich sprechen mit voller Bestimmtheit für die Entstehung von Akroleïn die bei den eudiometrischen Analysen erhaltenen Zahlenwerthe, aus welchen hervorgeht, dass ein Theil des Sauerstoffes resp. des entstandenen Kohlenoxyds in einer der Berechnung sich entziehenden Weise in Reaction getreten ist. Die bez. Daten werden in der ausführlichen Abhandlung mitgetheilt werden.

Die Bildung des Akroleïns kann durch folgende Formel erläutert werden:

$$\underbrace{C_3H_4}_{\text{Aethylen.}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd.}} = \underbrace{C_3H_4O}_{\text{Akroleïn.}}$$

Dasselbe entsteht demnach durch Vereinigung gleicher Volumina Aethylen u. Kohlenoxyd. Letzteres befindet sich im Moment der Verbrennung gewissermassen im Entstehungszustande, welcher für die Vereinigung mit Aethylen nothwendig zu sein scheint, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht. Wird ein Gemenge aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Aethylen mehrere Stunden lang einem kräftigen Funkenstrome ausgesetzt, so ist keine Akroleïnbildung nachzuweisen: eben so wenig konnte durch gleiche Behandlung eines Gemisches von Kohlensäure und Aethylen die Synthese des Körpers erzielt werden. Bei letzterem Versuche ging Vf. von dem Gedanken aus, das durch partielle Zerlegung der Kohlensäure entstehende Kohlenoxyd werde die Bildung von Akroleïn veranlassen. Die Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung hat Vf. bisher nicht versucht.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die oben geschilderte Verpuffung von Aethylen mit wenig Sauerstoff sich vortrefflich zu einem *Vorlesungsversuche* eignet, indem die in sehr kurzer Zeit unter starker Lichterscheinung erfolgende Ausscheidung von Kohlenstoff die Anwesenheit desselben in einem farblosen Gase in überraschender Weise zur Anschauung bringt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 113,)

Bourgoin, Ueber die *Dibrommaleïnsäure*, $C_4H_2Br_2O_4$. Obwohl dieser Körper nicht gesättigt ist, fixirt er dennoch kein Brom; je nach den Bedingungen wirken die beiden Körper

* Zuvor überzeugte sich Vf. durch einen Versuch, dass Aether unter ähnlichen Bedingungen mit Kohlenstoff geschüttelt, welcher aus Aethylen durch einen Funkenstrom abgeschieden war, nicht partiell in Aldehyd übergeführt wurde.

nicht auf einander ein, oder es findet tiefere Zersetzung und Bildung von CO_2 u. Vierfach-Bromäthan, $C_2H_2Br_4$, Statt. Das Silbersalz der Dibrommaleinsäure ist sehr beständig und wird bei Gegenwart von Wasser bei 100° nicht verändert; erhitzt man es aber in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°, so bildet sich Bromsilber u. *Dioxymaleinsäure*, $C_4H_2(OH_2)O_4$. Unterwirft man Oxymaleinsäure der Elektrolyse, so entwickelt sich am negativen Pole kein Wasserstoff; derselbe verbindet sich mit der Oxymaleinsäure unter Bildung von Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **22.** 98; Ber. Chem. Ges. **7.** 1039.)

E. Drechsel, Ueber eine neue Bildungsweise von *Trimethylphosphin*. In der Absicht, einen Phosphorharnstoff zu gewinnen (um daraus einen dem Cyanamid analogen Phosphorkörper zu erhalten und hieraus Schlüsse auf die Constitution des ersteren zu ziehen), liess Vf. Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von 150° aufeinander einwirken. Das Resultat entsprach aber nicht der Erwartung. Es bildete sich bei einem vorläufigen Versuche vielmehr ein Product, welches nach der Behandlung mit Natronlauge deutlich den Geruch nach Trimethylphosphin entwickelte. Die Bildung dieses Körpers lässt sich nur auf folgende Weise erklären: Zunächst wirken gleiche Moleküle Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium auf einander ein unter Bildung von Jodmethyl und Phosphorsulphidhydrat:

$$CS_2 + H_4PJ = CH_3J + PS.SH \ldots (I)$$

und hierauf entsteht aus dem so gebildeten Jodmethyl und dem noch vorhandenen Jodphosphonium Trimethylphosphoniumjodid neben Jodwasserstoff:

$$3CH_3J + H_4PJ = (CH)_3HPJ + 3HJ \ldots (II)$$

der Jodwasserstoff seinerseits aber wirkt auf den Körper PS_2H ein nach der Gleichung:

$$PS_2H + HJ = PSJ + H_2S \ldots (III)$$

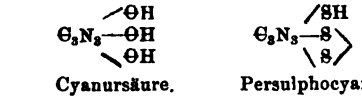
so dass man als Endresultat folgende Zersetzungsgleichung bekommt:

$$3CS_2 + 4H_4PJ = (CH_3)_3HPJ + 3H_2S + 3PSJ.$$

Die Richtigkeit dieser Voraussetzungen konnte nur auf qualitativem Wege dargethan werden, da zur Analyse das Material nicht ausreichte. Der Schwefelwasserstoff wurde durch den Geruch und durch seine Flamme erkannt, das Vorhandensein einer Verbindung, welche Phosphor, Schwefel und Jod enthielt, konnte ebenfalls nachgewiesen werden, und endlich erhielt man nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Natronlauge und Schütteln mit Aether eine Lösung, in welcher man das Vorhandensein von Trimethylphosphin nicht nur durch den Geruch, sondern auch durch die charakteristische Verbindung desselben mit Schwefelkohlenstoff nachweisen konnte; mit einigen Tropfen CS_2 versetzt erhielt man beim Verdunsten des Aethers prächtig rothe Kryställchen von $(CH_3)_3 . CS_2$.

Die besprochene Reaction ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse; sie ist ein neues Beispiel für die directe Substitution von Schwefel durch Wasserstoff (und Jod), und ferner ist es unzweifelhaft, dass diese Wirkung nicht vom Jodwasserstoff, sondern vom Phosphorwasserstoff ausgeübt wird. Schwefelkohlenstoff mit wässriger Jodwasserstoffsäure oder mit Jodphosphonium und ganz concentrirter Jodwasserstoffsäure (welche nicht mehr zersetzend auf ersteres einwirkt) auf 150° erhitzt, wurde nicht angegriffen, im letzteren Falle hatte sich das Jodphosphonium beim Erkalten in schönen grossen Krystallen abgeschieden Beim weitere Erhitzen auf 200° explodirten die Röhren; in einer anderen, nur mit Jodwasserstoffsäure (schwerer als CS_2) und Schwefelkohlenstoff beschickten Röhre hatte sich bei 200° nur etwas Kohlensäure neben Schwefelwasserstoff gebildet, offenbar Producte der Einwirkung des Wassers auf das Kohlensulphid. — Als Vf. Jodphosphonium mit *überschüssigem* Schwefelkohlenstoff ebenso behandelte, wie oben angegeben, erhielt er eine andere Reaction, welche zur Zeit noch nicht vollständig erörtert ist. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **10.** 180.)

Ponomareff, Ueber das *Persulphocyan (Pseudoschwefelcyan)*. Diese Verbindung entspricht einer Cyanursäure, in welcher eine Gruppe OH durch das Sulphhydryl SH und die beiden anderen Hydroxyle durch die Gruppe S—S ersetzt sind.



Cyanursäure. Persulphocyan.

Mit Phosphorsuperchlorid giebt es Chlorcyan.

$$C_3N_3(SH)S_2 + 3PCl_5 = 2PCl_3 + S_2Cl_2 + PSCl_3 + HCl + C_3N_3Cl_3.$$

Die hierbei auftretenden Verbindungen $PSCl_3$, PCl_3 und S_2Cl_2 wurden direct nachgewiesen. Durch Schmelzen mit Kali giebt das Persulphocyan cyans. Kalium, wie alle Derivate der Cyanursäure. In geschlossenen Röhren mit wässerigem Ammoniak auf 150° erhitzt, löst es sich vollständig; die dabei auftretenden Producte sind Melamin (gemischt mit Schwefel) und das Ammoniaksalz einer neuen Säure, ohne Zweifel Thioammelin. Mit Barythydrat endlich giebt es einen gelben Körper, welcher die Hydrothiocyansäure Parnell's zu sein scheint. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22.** 98.)

D. Tommasi, Ueber die *Constitution des Harnstoffes*. Vf. verwirft die üblichen zwei Formeln $CO(NH_2)_2$ und $CO(H_2)_2N_2$, da keine Verbindung bekannt wäre, in welcher mehr

als 2 Wasserstoffe durch Alkoholradicale vertreten seien. Er schlägt deshalb die Formel H.HN.CO.NH.H vor. (Chem. N. **29**. 284.)

H. E. Armstrong und **W. H. Pike**, Einwirkung von *Hydrochlorschwefelsäure auf organische Verbindungen*. Mit Bezugnahme auf frühere Untersuchungen in dieser Richtung zogen die Vff. in Erwägung, welche der folgenden Reactionsgleichungen in verschiedenen Fällen Geltung hätte:

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + RH = SO_2\begin{cases}R\\OH\end{cases} + HCl$$

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + RH = SO_2\begin{cases}Cl\\R\end{cases} + H_2O$$

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + 2RH = SO_2\begin{cases}R\\R\end{cases} + HCl + H_2O$$

Das Chlorid der Pyroschwefelsäure liefert Reactionen, welche durch folgende Gleichungen ausdrückbar sind:

$$\left.\begin{matrix}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{matrix}\right\} + 2RH = 2SO_2\begin{cases}R\\Cl\end{cases} + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{matrix}\right\} + 3RH = SO_2\begin{cases}R\\R\end{cases} + SO_2\begin{cases}R\\Cl\end{cases} + H_2O + HCl$$

$$\left.\begin{matrix}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{matrix}\right\} + RH = SO_2 + RHSO_3 + Cl_2.$$

Es entwickelt sich aber das Chlor nie als solches, sondern tritt in chlorirten Körpern auf; so liefert z. B. Phenol eine Mischung der zwei isomeren Monochlorphenole und der zwei Monochlorphenolsulphosäuren. (Chem. N. **29**. 283; Ber. Chem. Ges. **7**. 1024.)

Guignet, Einwirkung von *Salpetersäure auf Terpentinöl*. Um die Heftigkeit der Reaction zu mildern, bringt Vf. das Terpentinöl in eine poröse Thonzelle, stellt dieselbe in ein grösseres, mit Salpetersäure gefülltes Gefäss und überlässt das Ganze während einiger Tage sich selbst; oder er befeuchtet kleine Bimssteinstücke mit Terpentinöl und wirft dieselben nach und nach in Salpetersäure. Als Producte hat er auf diesem Wege erhalten: Oxalsäure, Terebinsäure, Terephtalsäure u. einen gelben harzigen Nitrokörper, der in Ammoniak löslich ist und beim Abdampfen der Lösung in krystallinischen Krusten hinterbleibt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 97.)

E. Bandrowski, Beitrag zur *Constitution des Phenylbromäthyls*. Nach Radziszewski (C.-Bl. 1874. 261) kommt dem Phenylbromäthyl die Formel $C_6H_5—CHBr—CH_3$ zu. Vf. liefert zur Unterstützung dieser Ansicht neue Belege. Phenylbromäthyl, mit Toluol und Zinkstaub versetzt, giebt mit Leichtigkeit einen bei 278—280°C. constant siedenden Kohlenwasserstoff, dessen spec. Gew. 0,98 beträgt und dem nach den bei der Analyse erhaltenen Resultaten die Formel $C_6H_5—C_2H_4—C_6H_4—CH_3$ zukommt. Um die relative Structur der Seitenkette C_2H_4 zu bestimmen, wurde der Kohlenwasserstoff einer Oxydation mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure unterworfen. Das Product der Oxydation bestand aus zwei Körpern, worunter einer in vorwiegender Menge sich als Parabenzoylbenzoësäure, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CO(OH)$ erwies, der andere sich aber so spärlich vorfand, dass eine eingehende Untersuchung unmöglich war. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1016.)

W. Smith, Ueber die Einwirkung von *Chlor, Brom etc. auf Isodinaphtyl*. Das Isodinaphtyl, $C_{20}H_{14}$, welches durch Erhitzen von Naphtalin erhalten wird, giebt bei der Behandlung mit Chlor ein Product von der Zusammensetzung $C_{20}H_{10}Cl_4$, welches ein im Wasser unlösliches amorphes Pulver darstellt. Mit Brom erhält man nicht die analoge Verbindung, sondern ein Substitutionsproduct von der Formel $C_{20}H_7Br_7$. Mit Schwefelsäure giebt das Isodinaphtyl eine Sulphosäure, welche bei niedriger Temperatur in langen dünnen Nadeln krystallisirt. Die Lösungen aller Isodinaphtylsalze zeigen eine starke Fluorescenz. (Chem. N. **29**. 282.)

W. Weith, Erwiderung in Bezug auf Hofmann's Abhandlung über die *Entschwefelung des Phenylsenföles*, C.-Bl. 1874. 468. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1017.)

A. W. Hofmann, Bemerkungen zu der vorstehenden Erwiderung von Weith. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1020.)

A. W. Tilden, Einwirkung von *Chlornitrosyl auf Phenol*. Hierbei entsteht als Hauptproduct Chinon, das dann durch weitere Einwirkung in chlorirte Chinone übergeht; das Chlornitrosyl wird zu Chlorammonium. (Chem. N. **29**. 284.)

W. Smith, Ueber das Vorkommen von *Anilin und seinen Homologen in Theerölen*. Dieselben sind in wechselnden Mengen in den Anthracenölen, Kreosotölen und in gewöhnlicher Steinkohlennaphta enthalten. (Chem. N. **29**. 284.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Alfr. Burgerstein, Untersuchungen über das *Vorkommen und die Entstehung des Holzstoffes* in den Geweben der Pflanzen. Zur Nachweisung des Holzstoffes in den Membranen vegetabilischer Gewebe benutzte Vf. das einzige für diesen Zweck bekannte positive Reagens, welches bis jetzt in beschränkter Anwendung stand. Es ist dies das schwefelsaure Anilin, dessen Eigenthümlichkeit das Holz zu färben von Bunge u. Hofmann entdeckt und von Wiesner in die Pflanzenanatomie eingeführt wurde. Mit diesem Reagens wurden die Gewebe der Pflanzen systematisch durchuntersucht, und die Existenz oder Nichtexistenz des Holzstoffes in vielen bis jetzt zweifelhaften Fällen constatirt. Unverholzt erwies sich das Gewebe der Algen, Pilze und mancher Flechten, sowie das Collenchym, das Cambium und die Siebröhren der Gefässpflanzen. Dagegen zeigten sich bei letzteren alle anderen Gewebselemente mehr oder weniger verholzt. Mit Zuhülfenahme dieses Reagens konnte man auch Aufschlus erhalten über die Zeitfolge der Entstehung des Holzstoffes in den verschiedenen Elementen eines Gewebes. Es stellte sich beispielsweise heraus, dass im Gefässbündel zuerst und ausserordentlich früh die Gefässe verholzen, hierauf die Holzzellen und das Holzparenchym und sehr bald nach diesen die Bastzellen, und dass im Stamme der Pflanzen das Mark viel später als die Gefässbündel zu verholzen beginnt. (Wien. Akad. Anz. 1874. 166.)

Nativelle, Ueber die Darstellung des *krystallisirten Digitalins*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20**. 81; vgl Flückiger, C.-Bl. 1873. 371.)

Cazeneuve, Ueber das *Hämatin*. Vf. theilt mit, dass er das Hämatin durch ein später zu beschreibendes Verfahren so rein erhalten habe, dass er daraus mit mehreren Säuren gut krystallisirte Salze darstellen konnte. Als er solches Hämatin mit Aether, dem die entsprechenden Säuren zugesetzt waren, behandelte, erhielt er das Chlorhydrat, das Bromhydrat und das Oxalat. Alle vier Verbindungen sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in angesäuertem Wasser; durch alkalisches Wasser aber werden sie vollständig zersetzt; Alkohol und Aether alkalisch gemacht oder sehr stark angesäuert wirken lösend. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **22**. 99.)

N. Gréhant u. E. Modrzejewski, Ueber die *Zersetzung der Eiweisskörper im Vacuum*. Wenn man Blut, welches vollständig von seinen Gasen befreit ist, bei einer Temperatur von etwa 40° in dem Vacuum einer Quecksilberluftpumpe mehrere Tage lang belässt, so sammeln sich Gase an, welche man mit der Pumpe extrahiren und der Analyse unterwerfen kann. Auf Grund dieser Beobachtung haben die Vff. mehrere Versuche mit defibrinirtem Hundeblute angestellt. Im ersten Falle erhielten sie aus 100 C.-C. Blut bei einer Versuchsdauer von 4 Tagen 111 C.-C. Gas, welche bestanden aus 61 C.-C. Kohlensäure, 44,2 C.-C. Wasserstoff und 5,8 C.-C. Stickstoff. Beim zweiten Versuche ergaben 100 C.-C. Blut nach 21 Tagen im Ganzen 1603 C.-C. Gas, bestehend aus 1506 C.-C. Kohlensäure, 76,4 Wasserstoff und 20,6 Stickstoff. Hiernach wurde ein Versuch mit Blutserum ausgeführt, welches durch eine ganz geringe Menge Hämoglobin nur schwach röthlich gefärbt war. 100 C.-C. desselben ergaben bei 45° nach 36 Tagen 519,7 C.-C. Gas, bestehend aus 362,4 C.-C. Kohlensäure, 143,4 Wasserstoff und 13,9 Stickstoff. Das Serum besass nach dem Versuche noch seinen ursprünglichen Geruch und zeigte unter dem Spectroskope die beiden Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämoglobins, ein Zeichen, dass während der Gasentwickelung letzteres selbst keine Veränderung erlitten hatte. Die Vff. haben nun ihre Versuche auch auf andere Eiweisskörper ausgedehnt. 100 C.-C. Hühnereiweiss ergaben bei 45° nach 30 Tagen 256,4 C.-C. Gas, bestehend aus 179,6 C.-C. Kohlensäure, 70,6 C.-C. Wasserstoff und 6,2 C.-C. Stickstoff. Qualitativ wurde bestimmt, dass die Gase auch etwas Schwefelwasserstoff enthielten. (C. r. **79**. 234.)

Bourgoin, Ueber die Reindarstellung des *Cerebrins*. Die nach der bekannten Methode bereitete Substanz enthält immer Phosphor, ein Anzeichen, dass sie mit einer gewissen Menge Lecithin gemengt ist. Um nun beide Körper zu trennen, erhitzt Vf. die Substanz sehr langsam und allmälig mit 90grädigem Alkohol; das Cerebrin löst sich unter diesen Umständen unterhalb des Siedepunktes des Alkohols auf, während das Lecithin in der Form einer klebrigen Masse sich an die Wände der Kochflasche anlegt. Man giesst alsdann rasch ab und erhält beim Erkalten Cerebrin, welches man ein zweites Mal derselben Behandlung unterwirft. Es ist alsdann phosphorfrei und hat bei der Analyse folgende Zahlen ergeben:

$$C = 66{,}35;\ H = 10{,}96;\ N = 2{,}29.$$

(Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **22**. 98; Ber. Chem. Ges. **7**. 1039.)

Gobley, Untersuchungen über das *Gehirn*. Vf. hat das Wasser bestimmt, Eiweisskörper abgeschieden und einen von dem Albumin verschiedenen Stoff isolirt, welchen er *Kephalin* nennt. Ausserdem hat er die Fettsubstanzen extrahirt. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20**. 98.)

B. Delachanal und **A. Mermet**, Analyse eines Darmsteines vom Stör. Derselbe war aus Astrachan an Dumas geschickt, besass ungefähr ein Gewicht von 150 Grm., war flach eirund, von Farbe gelblich grau und zeigte auf der Schnittfläche concentrische Zonen und

auf dem Bruche stäbchenförmige Krystalle, welche nach einem Mittelpunkte convergirten. Die Analyse ergab 11,75 Wasser, 15,65 organische Substanzen (enthaltend 0,8 Stickstoff), 40,44 Phosphorsäure, 0,94 Schwefelsäure, 31,45 Kalk, 0,5 Magnesia, 0,14 Tonerde und Eisenoxyd, 0,08 Lithion u. Spuren von Kali u. Natron. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **22**. 62.)

V. Feltz u. **E. Ritter**, Ueber die Wirkung des *Chlorals auf das Blut*. (C. r. **79**. 324.)

Redfern, *Physiologische Wirkung des Ozons*. Folgende Resultate, welche Vf. brieflich an Andrews mitgetheilt hat, wurden aus 40 Versuchen erhalten, die vom Mai bis September 1857 angestellt wurden. Die Einathmung von Sauerstoff, der $^1/_{240}$ Ozon enthält, auch nur sehr kurze Zeit, ist sicher allen Thieren tödtlich. Dasselbe Gas ist, nachdem es über Mangansuperoxyd geleitet und vom Ozon befreit worden, verhältnissmässig harmlos, selbst wenn es lange Zeit eingeathmet wird. Die Einathmung eines solchen Gemisches von Ozon, nur 30 Secunden lang, tödtet kleine Thiere; einige sterben schon nach 15 Secunden, während ähnliche Thiere Monate lang in guter Gesundheit lebten, nachdem sie 37 Stunden Sauerstoff allein geathmet hatten, wobei die Kohlensäure fortgeschafft worden. Der Tod erfolgt nicht durch das Schliessen der Glottis, denn er erfolgt auch, wenn eine grosse Oeffnung in der Trachea gemacht ist. Das Ozon verursacht den Tod durch Erzeugung einer intensiven Compresion der Lunge mit Emphysem und Distention der rechten Seite des Herzens mit flüssigem oder coagulirtem Blut, begleitet von Convulsionen. Wird das Ozon in verdünnter Form eingeathmet, so werden die Thiere schläfrig und sterben ruhig am Koma, der Zustand der Lungen und des Herzens ist derselbe, ausgenommen, dass das Emphysem weniger ausgebildet ist. Thiere, welche mehr als 12 Stunden lang Sauerstoff eingeathmet haben, sterben darauf zuweilen plötzlich durch Bildung von Coagulation im Herzen, selbst wenn sie tagelang bei guter Gesundheit zu sein schienen.

Dewar u. **Mc. Kendrick**, Die *physiologische Wirkung des Ozons*. Das Einathmen einer stark mit Ozon beladenen Luft verringert die Stärke der Herzpulsationen, zugleich sinkt die Temperatur des Thieres um 3 bis 5° C. Nach dem Tode findet sich das Blut in einem venösen Zustande. Weder die Capillarcirculation, noch die Reflexthätigkeit des Rückgrates ist merklich afficirt. Dasselbe gilt von der Contractilität und Arbeitskraft der Muskeln. Das Ozon wirkt auf die farbigen und farblosen Körperchen des Frosches, wie die Kohlensäure. Die thermischen Veränderungen, welche die Reactionen des Ozons begleiten, sind sehr markirt und die Untersuchung derselben, welche Dewar unternommenen hat, verspricht der thermochemischen Kenntniss einen werthvollen Zuwachs. (Pogg. Ann. **152**. 329.)

C. Fröhlich, Historische u. experimentelle Beiträge zur Lehre von dem *physiologischen Antagonismus in der Wirkung der Gifte*. Einer historischen Uebersicht der bisherigen Arbeiten über den Antagonismus verschiedener Gifte lässt Vf. die Mittheilung seiner Versuche über den Antagonismus zwischen Morphium und Strychnin und Morphium und Atropin folgen. Er stellte zunächst die minimale tödtliche Dosis für jeden der drei Körper fest und gab dann je 2 auf ihren Antagonismus zu prüfende Gifte kurz nacheinander. Für Kaninchen fand er bei subcutaner Injection 0,603 Grm. Strychnin, 0,5 Grm. Morph. hydrochlorat. u. 5 Grm. Atropin tödtlich. Bei Injection in die V. jugularis genügten bei Kaninchen 0,05 Grm. Atropin, um den Tod herbeizuführen; bei Fröschen trat Herzparalyse ein nach Injection von 0,003 Atropin in die Bauchvenen. Eine antagonistische Wirkung zwischen Morphium und Strychnin konnte Vf. in keiner Weise beobachten. Ein tief durch Morphium narkotisirtes Thier verhält sich dem Strychnin gegenüber wie ein decapitirtes Thier. Auch für Morphium und Atropin fand Vf. keinen Antagonismus. Im Gegentheil schien der Tod nach Injection beider Gifte schneller einzutreten, wie dies auch schon anderweitig angegeben ist. Ueber das Verhalten der Pupille giebt Vf. an, dass eine durch Atropin erweiterte Pupille durch keine Dosis Morphium verengert werden kann, dass hingegen eine durch Morphium verengerte Pupille stets durch Atropin erweitert wird. (Med. C.-Bl. 1874. 620)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Friedel legt der chemischen Gesellschaft in Paris einige Proben von *Achat* vor, welche eine bedeutende Veränderung erlitten hatten. Dieselben waren bis zu einer gewissen Grösse vollständig opak geworden und es zeigte sich, dass die so veränderten Schichten aus wasserfreier Kieselsäure bestanden. (Bull. soc. chim. Par. [N. S.] **22**. 100.)

Ad. Carnot, Ueber einige *wismuth- u. wolframhaltige Mineralien von Meymak*. Fortsetzung. (C. r. **79**. 302. 477.)

Th. Schlösing, Ueber die *Constitution der Thone*. (C. r. **79**. 376.)

Th. Schlösing, Ueber die *Constitution des Kaolins*. (C. r. **79**. 473.)

Aug. Scheurer-Kestner und **Ch. Meunier-Dolfus**, Ueber drei *Brennmaterialien* aus dem Bassin von Donetz und über einen *Lignit* von Tula (Russland). (Ann. Chim. Phys. [5] **2**. 325; C.-Bl. 1874. 360.)

H. Gorceix, Ueber die *Fumarolen* von Nisyros und einige *Eruptionsproducte* von 1872 und 1873. (Ann. Chim. Phys. [5] **2**. 333; C.-Bl. 1874. 406.)

E. Chevreul, 8. Note über den *Guano*. (C. r. **79**. 273.)

F. Garrigou, Zusammensetzung des *schwefelhaltigen Mineralwassers* von Luchon. (C. r. **79**. 487.)

7. Analytische Chemie.

D. Tommasi, *Bestimmung von Ozon* in Gegenwart von Chlor, salpetriger Säure etc. Man leitet die Luft einmal direct durch eine Normallösung von Kaliumeisencyanür, das andere Mal zuerst durch eine mit Platinschwarz gefüllte Röhre und nachher in die gleiche Menge der Normallösung. Durch Titriren mittels übermangansauren Kalis erhält man im ersten Falle die Menge Kaliumeisencyanid, welche durch Ozon, Chlor etc., und das zweite Mal diejenige Menge, welche durch dieselben Körper ohne das Ozon gebildet worden ist, und hieraus lässt sich leicht der Gehalt an Ozon berechnen. (Chem. N. **29**. 284.)

F. Garrigou, *Bestimmung des Schwefels* in natürlichen Schwefelwässern. (C. r. **79**. 487.)

Fr. C. Phillips, Ueber die *Ueberführung der schwefels. Alkalien in Chlormetalle* durch Glühen mit Chlorammonium. In Folge der Mittheilung von Nicholson (C.-Bl. 1872. 726), dass schwefelsaure Alkalien durch Glühen mit Chlorammonium nur sehr unvollständig in Chloride übergeführt werden können, hat Vf. über diesen Gegenstand nochmals eingehende Versuche ausgeführt und dabei namentlich auf die Temperatur Rücksicht genommen. Es hat sich Folgendes ergeben: Die Umsetzung der schwefels. Alkalien durch Chlorammonium hängt wesentlich von der Temperatur ab, welche so hoch gesteigert werden muss, dass das Chlorammonium in ein lebhaftes Verdampfen versetzt wird. Der Schmelzpunkt des Chlorkaliums, resp. Chlornatriums kann aber nicht erreicht werden, ohne dadurch einen Verlust desselben durch Verflüchtigung zu verursachen. Durch Vermehrung des Chlorammoniums erfolgt keine entsprechende Beschleunigung der Reaction. Zur Anwendung der Methode in der analytischen Chemie (obgleich die lange Dauer der Ausführung in der Praxis einen Uebelstand bilden würde) dampft man am besten das schwefelsaure Alkali in einem Platintiegel in Wasser gelöst mit Chlorammonium zur Trockne ein und glüht. Der Rückstand ist von höchst poröser Beschaffenheit und lässt sich dann mit getrocknetem, pulverisirtem Chlorammonium mischen und glühen bis zu constantem Gewichte. Bei zugedecktem Tiegel wirkt das Chlorammonium energischer. Den Process in einem Porcellantiegel vorzunehmen, wie von H. Rose als zweckmässig erachtet wird, hat den Uebelstand, dass das Porcellan bei wiederholtem Glühen fast regelmässig zerspringt und dass das Eindampfen im Porcellantiegel zu viel Zeit in Anspruch nimmt. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 149.)

E. Reichardt, *Bestimmung der Thonerde* durch Fällung mit Borax. Vf. hat auf Veranlassung Jehn's, bevor dieser seine hierauf bezüglichen Versuche veröffentlichte (C.-Bl. 1874. 402) Controlversuche über die Fällung der Thonerde durch Borax ausgeführt und folgende Resultate erhalten. Es wurde eine Alaunlösung bereitet, welche in 100 Thln. 10,78 Al_2O_3 enthielt. 100 Thle. derselben, mit Borax gefällt, ergaben, nach Auswaschen bis zur völligen Reinheit des Filtrates, 11,10 Rückstand, demnach fast absolut reine Thonerde. 100 Thle. der gleichen Lösung wurden ebenso gefällt, der Niederschlag jedoch mit kaltem Wasser nur so lange gewaschen, bis das durchlaufende Wasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr ergab; er betrug nach dem Glühen 18,46 p. c. und enthielt leicht nachweisbar Borsäure. H. Rose gab seiner Zeit an, dass der Niederschlag nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser die Zusammensetzung $(Al_2O_3, BO_3 + 2HO) + Al_2O_3, 3HO$ habe. Diese Formel würde 14,44 p. c. Rückstand verlangen, so dass der obige Glührückstand eine noch borsäurereichere Verbindung repräsentirte. Endlich wurden 100 Thle. derselben Alaunlösung mit Borax gefällt und nach dem einfachen Ablaufen der Flüssigkeit vom Filter das Rückbleibende geglüht, wobei 39,40 p. c. Glührückstand blieben, der reichlich Borsäure, Natron und auch noch Schwefelsäure enthielt, wodurch eine andere Angabe von Rose ebenfalls bestätigt wurde. Nach diesen völlig genügenden quantitativen Versuchen wurden wiederholt qualitative Prüfungen in soweit angestellt, als durch Boraxlösung gefällte Thonerde nach völligem Auswaschen sich stets auch frei von Borsäure erwies. Es scheint demnach hier ein ähnliches Verhältniss zu walten, wie bei Thonerde und Kohlensäure, wo zuerst auch Kohlensäure haltende Verbindung gefällt wird, welche schon durch Auswaschen völlig von der Kohlensäure befreit wird. Jedenfalls ist die Beobachtung von Jehn völlig richtig, dass Boraxlösung in Alaunlösung einen Niederschlag erzeugt, welcher nach völligem Auswaschen reine Thonerde ist. (Arch. Pharm. [3] **5**. 125.)

J. A. Hilger, Ueber den *Nachweis der Verbindungen von Phosphorsäure u. Oxalsäure* mit Calcium, Magnesium, Barium, Strontium, Eisen in dem Schwefelammonium- oder Ammonniederschlage bei qualitativen Analysen. Die Nachweisung der genannten Verbindungen im Schwefelammoniumniederschlage oder der Ammonfällung in sauren Lösungen bleibt für den noch wenig geübten Arbeiter nach den allgemein angewandten Methoden immer eine complicirte, theilweise schwierige Arbeit, sei es, dass die Phosphorsäure mittels Zinns und Salpetersäure oder in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Eisen beim Kochen gefällt wird, oder auch in anderer Weise. Mannigfache Beobachtungen und Er-

fahrungen bei seinen praktischen Cursen führten den Vf. zu einem einfacheren und abgekürzten Verfahren, das wegen seiner sicheren Resultate und raschen Ausführung hier der Mittheilung werth sein möchte. Er giebt in Nachstehendem nur die wesentlichen Punkte der Arbeit selbst an, ohne selbstverständlich auf die vollständige Trennung der Gesammtniederschläge mittels Schwefelammoniums oder Ammons Rücksicht zu nehmen.

Liegt ein Schwefelammoniumniederschlag vor, so dass die Ammonfällung nicht gesondert zur Untersuchung gelangt, so ist folgende Arbeitsweise empfehlenswerth: Die salzs. oder auch Königswasserlösung des Niederschlages, falls Kobalt und Nickel mit in die Lösung aufgenommen werden, wird durch Erhitzen vollständig von gelöstem Schwefelwasserstoffe befreit und vor Allem, bevor zur weiteren Trennung geschritten wird, in zwei getrennten Portionen geprüft: 1. Auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon unter bekannten Vorsichtsmaassregeln. Nur wenn allenfalls Kieselsäure im Schwefelammoniumniederschlage zu vermuthen ist, muss die salzsaure Lösung zuvor zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder mit Säuren aufgenommen werden. 2. Auf Oxalsäure durch Zusatz von essigsaurem Natron im Ueberschusse und zwar am besten in fester Form. Beide Proben sind zur Orientirung sehr geeignet. — Der Rest der sauren Lösung des Schwefelammoniumniederschlages wird mit überschüssigem Alkali versetzt und der so erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst, während die alkalische Lösung nach bekannten Methoden auf Zinkoxyd, Chromoxyd, Thonerde etc. zu prüfen ist. Die salzsaure Lösung des durch Alkali entstandenen Niederschlages wird mit Chlorammonium und Ammon im Ueberschusse gemengt, wodurch bekanntlich gefällt werden können: Baryt, Kalk, Magnesia, Strontian, Eisenoxyd (sämmtlich an Phosphorsäure gebunden), Kalk an Oxalsäure gebunden, Eisenoxyd, Fluorcalcium, die seltneren Erden, auch wohl Mangan und Chrom, Uran, während die Lösung Kobalt, Nickel, Manganoxydul etc. enthält. Diese Lösung ist nach bekanntem Verfahren zu behandeln. Der Niederschlag erfordert eine Behandlung mit kohlensaurem Ammon, falls auf Uran oder seltnere Erden Rücksicht zu nehmen ist; hierauf Lösung des Rückstandes in Salzsäure.

Der Nachweis der Phosphate, Oxalate, sowie des Eisens erledigt sich sehr rasch in nachstehender Weise: 1. Ein kleiner Theil der Lösung wird mit Kaliumferrocyanid oder Kaliumrhodanid auf die Gegenwart von Eisen geprüft. 2. Einen zweiten Theil versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsaurem Alkali u. lässt längere Zeit stehen. Baryt und Strontian können hier als Sulphate gefällt werden, deren specielle Trennung, im Falle überhaupt eine Fällung entstand, nach bekannten Methoden zu geschehen hat. Die Behandlung des Niederschlages mit Ammoniumcarbonat in der Wärme zum Zwecke der Umsetzung des Strontiumsulphates in Strontiumcarbonat dürfte vor Allem zu empfehlen sein. 3. Der dritte u. zwar grössere Theil der salzsauren Lösung dient zum Nachweise der Phosphate des Eisens, Calciums, Magnesiums u. des Oxalates von Calcium. Zu diesem Zwecke findet zunächst Zusatz von essigsaurem Natron (krystallisirt) im Ueberschusse Statt; zur Ausscheidung gelangen oxalsaurer Kalk u. phosphorsaures Eisenoxyd nach kurzem Stehen. Der hier allenfalls entstehende Niederschlag wird auf dem Platinbleche geglüht und nach dem Erkalten der Masse mit Salzsäure übergossen: ein Aufbrausen zeigt die Gegenwart von vorhanden gewesenem oxalsaurem Kalke an, die erhaltene salzsaure Lösung zeigt mittels Kaliumferrocyanides die Gegenwart von phosphorsaurem Eisenoxyde. Das Filtrat der Fällung (oxalsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd) wird hierauf mit Ueberschuss von oxalsaurem Ammon vermischt zur Ausfällung jener Kalkmengen, welche an Phosphorsäure gebunden sind. Endlich wird das Filtrat hiervon, das noch die Magnesia an Phosphors. gebunden enthält, neben Eisen, das nicht an Phosphorsäure gebunden war, nach vorherigem Zusatze von überschüssiger Weinsäurelösung mit Ammonüberschuss versehen. Magnesia fällt als phosphorsaure Ammonmagnesia nieder, frei von Eisenoxydhydrat. Das Eisen wird in diesem Falle durch die reichlichen Mengen von Weinsäure in Lösung erhalten.

Das hier mitgetheilte, wohl abgekürzte Verfahren bietet vor Allem den Vortheil, dass man vom Beginne der Trennungsarbeit des Schwefelammoniumniederschlages orientirt wird über die Gegenwart der Phosphate und Oxalate, ausserdem eine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure aus der Lösung nicht nothwendig wird. Selbstverständlich lässt sich dasselbe Verfahren anwenden bei der Untersuchung der Ammonfällung, welche der Schwefelammoniumfällung vorausgegangen sein kann.

R. Fresenius bemerkt hierzu Folgendes: Bei Ausführung des empfohlenen Verfahrens wird man in complicirteren Fällen und bei gewissen gegenseitigen Verhältnissen der einzelnen Schwefelmetalle, Oxydhydrate und Salze, welche in dem durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage enthalten sein können, auf einige Schwierigkeiten stossen, auf deren wesentlichste Vf. aufmerksam macht. 1. Bei Zusatz von Kalilauge im Ueberschusse zur salzsauren Lösung des Niederschlages wird sich, wenn Chromoxyd neben Zinkoxyd vorhanden ist, Zinkoxyd-Chromoxyd niederschlagen, so dass man die beiden Metalle möglichenfalls gar nicht, jedenfalls aber nur zum Theil in der alkalischen Lösung findet. 2. Bei einer Auflösung von phosphorsauren alkalischen Erden und Eisenoxyd in Salzsäure wird bei Zusatz von Kalilauge zunächst phosphorsaures, beziehungsweise basisch phosphorsaures Eisen-

oxyd gefällt. Löst man nun den Niederschlag wieder in Salzsäure und fällt bei Gegenwart von Chlorammonium mit Ammon, so fällt wieder basisch phosphorsaures Eisenoxyd, aber möglichenfalls kein Kalk, Strontian, Baryt und keine Magnesia. Man hat sonach in diesem Falle die alkalischen Erden in dem das Nickel und Kobalt enthaltenden Filtrate zu suchen. 3. Bei Behandlung der salzsauren Lösung des durch überschüssige Kalilauge entstandenen Niederschlages mit essigsaurem Natron findet eine Ausscheidung von phosphorsaurem Eisenoxyde dann nicht Statt, wenn das Eisenoxyd gegenüber der Phosphorsäure erheblich vorwaltete; denn es entsteht in dem Falle eine rothe Lösung von essigs. Eisenoxyde, in welcher bekanntlich das phosphorsaure Eisenoxyd löslich ist. — Bei Anwesenheit einer der vorhandenen Phosphorsäure gerade entsprechenden Menge Eisenoxyd fällt dagegen alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd nieder. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 133.)

Russell u. West, Ueber eine einfache Methode, den *Harnstoff im Harne zu bestimmen*. Der beschriebene Apparat ist eine vereinfachte Form des von Hüfner (C.-Bl. 1871. 228) vorgeschlagenen. Eine etwa 9 Zoll lange Röhre ist an einem Ende in eine kleine Kugel ausgeblasen und unmittelbar oberhalb der Kugel eingeengt, so dass diese mittels eines, am unteren Ende mit einem Stückchen Kautschukrohre überzogenen Glasstabes verschlossen werden kann; das offene Ende der Röhre kann mittels durchbohrten Korkes an den Boden einer kleinen pneumatischen Wanne angefügt werden. Man operirt auf die folgende Weise. Von dem zu untersuchenden Harne werden 5 C.-C. in die ungefähr 12 C.-C. fassende Kugel gebracht und mit ein wenig Wasser nachgewaschen; der Glasstab mit dem Kautschukröhrchen wird in die Verengung gepresst, die Röhre nun mit einer Natron-Hypobromitlösung gefüllt, an die Wanne befestigt, in diese Wasser geschüttet und über die Kolbenröhre eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestürzt. Die Lösung des unterbromigs. Natrons bereitet man durch Lösen von 100 Grm. Aetznatron in 250 C.-C. Wasser und Zusetzen von 25 C.-C. Brom. Bevor man die graduirte Röhre aufsetzt, zieht man den Glaspiston zurück und lässt so das Hypobromit auf den Harn wirken. Es entwickelt sich Stickstoff, der sich in der graduirten Röhre ansammelt und da gemessen werden kann. Will man die Reaction, deren Verlauf gewöhnlich 10 Minuten in Anspruch nimmt, beschleunigen, so erwärme man das Kölbchen ein wenig. Die Menge des entbundenen Stickstoffes ist stets um etwa 8 p. c. geringer als die von der Theorie verlangte; sonderbarer Weise wird aber dieser Abgang durch die Correcturen für Wasserdampf und Temperatur (18°C.) wieder gut gemacht. Barometerstandänderung kann vernachlässigt werden. Man mag die Röhre so graduiren, dass man sogleich den Procentgehalt an Harnstoff in einem Harne ablesen kann. (Chem. N. **29**. 259; Ber. Chem. Ges. **7**. 825.)

E. Fleischer, Ueber die *Bestimmung von Weinsäure und Citronensäure* bei Gegenwart verschiedener Basen und Säuren. (Arch. Pharm. [3] **5**. 97.)

E. Duclaux, Untersuchungen über den Wein: *die flüchtigen Säuren des Weines*. (Ann. Chim. Phys. [5] **2**. 289; C.-Bl. 1874. 328.)

Herm. Weppen, Zum *Nachweise von Veratrin und Morphin*. Vermischt man geringe Mengen Veratrin mit der doppelten bis vierfachen Menge gewöhnlichen Rohrzuckers (es kommt nicht darauf an, dies Verhältniss genau inne zu halten), setzt darauf einige Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu und verreibt damit das Gemisch innig, so bemerkt man Anfangs keine nennenswerthe Farbenveränderung der Probe, sie wird nur hellgelb gefärbt, die Rothfärbung aber ist völlig aufgehoben. Nach eine Weile jedoch wird sie dunkelgrün und dies Grün geht alsbald in ein prächtig tiefes Blau über. Um die Reaction ausgezeichnet zur Anschauung zu bringen, verfährt man am besten so, dass man die in einem Uhrgläschen befindliche Probe gelinde umschwenkt, so dass die Flüssigkeit die Wandung desselben in möglichst dünner Schicht überzieht. Man wird alsbald sehen, wie sich der äusserste Rand der Probe schön grasgrün färbt. Während dies Grünwerden sich nach innen zu allmälig fortsetzt, wird nun erst der äusserste Rand blau, und in demselben Maasse, als das Grün nach innen vorschreitet, schreitet auch das Blau vor. Man kann so sehr schön und deutlich beide Farben neben einander in derselben Probe beobachten. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich; die geringsten, kaum wahrnehmbaren Stäubchen von Veratrin, mit einem Körnchen Zucker und einem Tröpfchen Schwefelsäure gemischt, geben sie in gleicher Intensität, wie beliebig grössere Mengen, nur ist der Farbenübergang bei so winzigen Proben nicht so deutlich wahrzunehmen wie bei grösseren, und das Blau hält nicht so lange an, nur 10—15 Min. lang. Verwendet man einige Zehntel Milligrm. (ein ganzes Milligrm. ist überreichlich) so bleibt das Blau — in dünnen Schichten himmelblau, in dickeren tief berlinerblau — etwa 2 Std. hindurch ganz constant, wird sodann dunkler indigblau, nimmt darauf einen Stich ins Röthliche an und verändert sich schliesslich nach Verlauf mehrer Stunden in schmutzigbraun. Die Reaction beruht, ebenso wie die des Veratrins mit Schwefelsäure für sich, auf Wasseranziehung der conc. Schwefelsäure aus der umgebenden Luft. Operirt man in der vorhin angegebenen Weise u. haucht auf die dünne Flüssigkeitsschicht, so braucht man auf die eintretende Grünfärbung gar nicht zu warten, und fügt man der Probe einen kleinen Tropfen Wasser hinzu, so wird dieselbe sofort intensiv blau, das Grüne gelangt dann nicht zur Wahrnehmung. Hat man es mit sehr kleinen Mengen von Veratrin

zu thun, so ist in der Zuführung von Wasser grosse Vorsicht anzurathen; auch beim blossen Anhauchen kann dann das Grün meist nicht beobachtet werden. Man kann statt des Wassers auch ein Tröpfchen Bromwasser zur Anwendung bringen. In diesem Falle wartet man am besten, bis die Grünfärbung durch Wasseranziehung aus der Luft ziemlich intensiver geworden ist. Das Blau tritt dann aber sogleich dunkel indigblau auf, und wenn etwas zu viel Bromwasser zugefügt war, verändert sich die Probe sofort in schmutzig-rothblau, welches allmälig ebenfalls in Braun übergeht.

In Bezug auf Morphin macht Vf. noch folgende Angaben. Bringt man eine Zuckermischung, welche 1 Mgrm. Morphin enthält, in conc. Schwefels., so ist die Farbe der eintretenden Reaction weinroth, sie hält sich mindestens 1 Stde. lang unverändert. Bei einer Mischung mit $^1/_{10}$ Mgrm. Morphin ist die Farbe noch deutlich rosenroth, bei einer solchen mit $^1/_{100}$ Mgrm. konnte Vf. sie kaum noch wahrnehmen. Er fand aber, dass die allergeringsten Spuren sich noch nachweisen lassen, wenn man dem mit der Schwefelsäure zerriebenen Gemische wenig Bromwasser zufliessen lässt. Bei der Mischung, die $^1/_{100}$ Mgrm. Morphin enthielt, trat die Reaction, welche vorhin kaum noch wahrnehmbar war, auf Zusatz eines Tropfens Bromwassers so stark ein, als bei der Probe, welche $^1/_{10}$ Mgrm. Morphin enthielt und ohne Bromwasser ausgeführt war, d. h. es entstand rosenrothe Färbung, namentlich schön erst nach einigen Minuten. Bei allen Versuchen fand Vf. sodann die Reaction jedes Mal nach Zusatz von Bromwasser stärker eintreten, so dass er denselben — je nach der Menge des Morphins ein bis höchstens drei Tröpfchen — zum Nachweise des Morphins im Verein mit Zucker und Schwefelsäure namentlich da empfiehlt, wo es sich um sehr geringe Mengen handelt. Verwendet man einige Mgrm. Morphin zu der Reaction, so ist das auftretende Roth dem der Schwefelsäure-Veratrinreaction sehr ähnlich. Allein zu einer Verwechselung liegt kein Anlass vor, denn die Veratrinreaction wird durch Zucker aufgehoben, während derselbe beim Morphin ja wesentlich ist. Und ein anderer Unterschied findet ausserdem noch Statt: Setzt man der Veratrin-, wie der Morphinprobe Wasser zu, so verschwindet das Roth zwar in beiden, beim Veratrin kann es aber wieder hervorgerufen werden, wenn man conc. Schwefels. in dünnem Strahle so zufliessen lässt, dass starke Erwärmung eintritt und dann sogleich mit Hülfe eines Glasstäbchens kräftig umrührt; ja man kann je nach den Umständen noch ein und mehrere Male die Reaction beim Veratrin verschwinden und wieder hervortreten lassen. Bei der in Rede stehenden Morphinreaction ist das nicht der Fall, ist sie durch Zusatz von Wasser aufgehoben, so tritt sie durch conc. Schwefels. nicht wieder ein. (Arch. Pharm. [3] **5**. 112.)

Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen,

von

Jul. Thomsen.

(Schluss.)

Die Jodsäurelösung, deren sich Vf. bediente, hatte die Concentration $JO_3H + 2400\,HO$, enthielt demnach nur etwa 0,004 Grm. Jodsäurehydrat auf 1 Grm. Flüssigkeit. Da die Temperatur dieser sehr verdünnten Lösung um etwa $4,1^0$ steigt, wenn sie mittels Phosphor reducirt wird, ist es nicht zweckmässig, eine mehr concentrirte Lösung zu verwenden. Die Reaction verläuft schnell; bei der Anwendung von amorphem Phosphor ist sie schon in einer halben Minute vollendet; für normalen pulverisirten Phosphor dauert die Einwirkung etwa 5 Minuten.

In jedem Versuche wurde $^1/_{50}$ Molekül Jodsäurehydrat vollständig mit reinem, normalem, fein gepulvertem Phosphor zu Jodwasserstoff reducirt. In den fünf angestellten Reductionsversuchen war die Wärmetönung sehr nahe gleich gross, im Mittel 204250^c für ein Molekül Jodsäurehydrat. Die Bildung von phosphoriger Säure entspricht der Reactionsformel:

$$2(P,O_3,H_3,Aq) - (JHAq,O_3) - 3(H_2,O) = R,$$

diejenige der Bildung von Phosphorsäure dagegen der Formel:

$$6(P,O_4,H_3Aq) - 5(JHAq,O_3) - 9(H_2,O) = R.$$

Da nun nach des Vfs. publicirten Untersuchungen:

$$(JHAq,O_3) = 42540^c$$
$$(PO_3H_3Aq,O) = 77700,$$

würde die Wärmetönung, welche der Reaction (P,O_3,H_3,Aq) entspricht, 225940 od. 230500^c betragen, je nachdem sich bei der Reaction der Jodsäure ausschliesslich phosphorige Säure oder Phosphorsäure bildete. Es resultirt demnach, dass das gleichzeitige Auftreten einer grösseren oder geringeren Menge Phosphorsäure neben der phosphorigen Säure das Resultat nur wenig ändert. In der That zeigte sich durch die quantitative Untersuchung der entstandenen Lösungen, dass sich für jedes Mol. Jodsäurehydrat 1,602 bis 1,630 Atome Phosphor lösen, und dass annähernd der Process stets derselbe ist. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die ausschliessliche Bildung von phosphoriger Säure 2 Atome Phosphor, diejenige der Phosphors. 1,2 Atome Phosphor fordert, und dass ein Verbrauch von 1,6 Atom Phosphor für jedes Molekül Jodsäurehydrat genau einer Reaction entspricht, in welcher die Hälfte der Jodsäure Phosphorsäure, die andere Hälfte dagegen phosphorige Säure bildet.

Werden die Versuche nun mit Bezugnahme auf die Bildung beider Säuren berechnet, dann resultirt:

$$(P,O_3,H_3,Aq) = 227550$$
$$(P,O_4,H_3,Aq) = 305250.$$

Da ferner oben die Differenz in der Bildungswärme der wässerigen Lösungen von Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure zu 165500^c bestimmt worden ist, so resultirt für die Bildung der unterphosphorigen Säure:

$$(P,O_2,H_3,Aq) = 139750^c.$$

Da ebenfalls die Lösungswärme und Schmelzwärme der drei Säurestufen des Phosphors bestimmt sind, lässt sich die Bildungswärme der krystallisirten und der geschmolzenen Säuren berechnen. Vf. giebt unten in tabellarischer Form diese, sowie auch die übrigen Resultate, welche hier erreicht sind.

7. *Zusammenstellung der Resultate.* — Alle Zahlenwerthe beziehen sich auf den normalen Phosphor und eine Temperatur von 18—19°C.

	Schmelzp.	Schmelzwärme
PO_4H_3	38,6°C.	2520^c
PO_3H_3	70,1°	3070
PO_2H_3	17,4°	2400

Wärmetönung bei der Lösung der Säuren in Wasser.

	Krystallisirte Säure	Geschmolzene Säure
(PO_4H_3,Aq)	+ 2690^c	5210^c
(PO_3H_3,Aq)	— 130	2940
(PO_2H_3,Aq)	— 200	2200.

Wärmetönung bei der Bildung der Säuren aus ihren Elementen.

krystallisirte Säuren	(P,O_4,H_3)	= 302560^c
	(P,O_3,H_3)	= 227680
	(P,O_2,H_3)	= 139950
geschmolzene Säuren	(P,O_4,H_3)	= 300040
	(P,O_3,H_3)	= 224610
	(P,O_2,H_3)	= 137550
wässerige Lösungen	(P,O_4,H_3,Aq)	= 305250
	(P,O_3,H_3,Aq)	= 227550
	(P,O_2,H_3,Aq)	= 139750.

Die hier mitgetheilten Zahlenwerthe enthalten mehrere höchst interessante Phänomene, auf welche Vf. in einer besonderen Mittheilung zurückkommen wird. (Ber. Chem. Ges. 7. 996; vom Vf. mitgetheilt.)

Die Wärmetönung bei der Bildung der Arsensäure und der arsenigen Säure aus ihren Elementen,

von

JUL. THOMSEN.

Ueber die Wärmetönung bei der Bildung der Säuren des Arsens liegen ältere Bestimmungen von FAVRE vom Jahre 1853 vor; Vf. hat jedoch diese Processe einer neuen Untersuchung unterworfen und zwar die Oxydation in anderer Art, als der genannte Forscher durchgeführt.

Latente Lösungswärme der arsenigen Säure und der Arsensäure. — 1. Die arsenige Säure löst sich nur sehr langsam in Wasser, und eine directe Bestimmung der Lösungswärme derselben ist demnach wohl kaum durchführbar; jedenfalls ist es dem Vf. nicht gelungen, selbst bei Anwendung von äusserst fein gepulverter arseniger Säure, die Wärmetönung bei directer Lösung in Wasser zu bestimmen. Dagegen hat er die Grösse in indirecter Art bestimmt. Es wurde einerseits eine Lösung von arseniger Säure in Wasser ($As_2O_3 + 400H_2O$) mit einer Natronlösung ($NaOH + 100H_2O$) versetzt, indem 4 Moleküle Natronhydrat gegen 1 Molekül arseniger Säure angewandt wurden, und die Wärmetönung bestimmt (siehe des Vf's. Mittheilung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure (C.-Bl. 1874. 546); andererseits wurde anstatt einer Lösung von arseniger Säure ein der Lösung entsprechendes Gewicht sehr fein gepulverter arseniger Säure in Wasser aufgerührt und mit der Natronlösung versetzt; es löst sich alsdann die Säure im Laufe von etwa 2 Minuten, und die Wärmetönung kann demnach leicht gemessen werden. Die Differenz der Wärmetönung in diesen beiden Versuchen ist demnach die latente Lösungswärme der arsenigen Säure. Die Versuche, welche mit amorpher Säure bei 18°C. angestellt wurden, gaben folgende Resultate:

$$(As_2O_3Aq,4NaOHAq) = 15070^c$$
$$(As_2O_3,4NaOHAq) = 7520$$
$$(As_2O_3,Aq) = -7550.$$

Bei der Lösung eines Moleküles amorpher arseniger Säure in Wasser tritt demnach eine Wärmeabsorption von 7550^c ein. Diese starke Wärmeabsorption bei der Lösung des Anhydrids in Wasser spricht dafür, dass die arsenige Säure nicht als Hydrat, sondern als Anhydrid in der wässerigen Lösung sich befindet.

2. Die Arsensäure bildet verschiedene Hydrate, von welchen Vf. $As_2O_7H_4$ und AsO_4H_3 untersucht hat. Bei der Lösung dieser Säuren in Wasser ist die Wärmetönung:

$$(As_2O_7H_4,Aq) = +1290^c$$
$$(AsO_4H_3,Aq) = -400.$$

Die krystallisirte Orthoarsensäure löst sich demnach in Wasser mit Wärmeabsorption von 400^c, während die krystallisirte Orthophosphorsäure bei der Lösung eine Wärmeentwickelung von 2690^c giebt (siehe die vorhergehende Mittheilung). Es deutet dieses darauf hin, dass die Phosphorsäure eine grössere Affinität zum Wasser besitzt, als die Arsensäure, obgleich die letztere doch in feuchter Luft sehr schnell völlig zerfliesst.

Die Wärmetönung bei der Lösung der Säure $As_2O_7H_4$ in Wasser ist ein zusammengesetztes Phänomen: sie ist nämlich die Summe der Lösungswärme der Säure $As_2O_7H_4$ und der Wärmetönung bei der Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Die wahre Lösungswärme der Säure $As_2O_7H_4$ lässt sich nicht leicht bestimmen, weil diese sich fast gleich in AsO_4H_3 umsetzt, wenn sie gelöst wird. Es lässt sich aber durch den Versuch darlegen, dass die erste Säure sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen würde, wenn sie sich nicht in AsO_4H_3 umsetzte. Wird nämlich fein gepulverte $As_2O_7H_4$ mit der für die Bildung der Säure AsO_4H_3 nöthigen Wassermenge versetzt, dann bildet sich ein dünnflüssiger Brei und die Temperatur sinkt von 18° bis auf 2° hinab, wenn man mit etwa 70 Grm. arbeitet. Diese starke Abkühlung ist die Folge der theilweisen Lösung der Säure im Wasser, welche demnach mit Wärmeabsorption stattfindet. Nach einigen Minuten fängt aber die Temperatur an zu steigen, die Masse gewinnt an Consistenz, das Thermometer erreicht eine Temperatur von etwa 30° und die Masse erstarrt bald vollständig zu dem festen Hydrate AsO_4H_3.

Die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von 1 Mol. Wasser, wodurch die starre Säure $As_2O_7H_4$ in die ebenfalls starre Säure AsO_4H_3 übergeführt wird, lässt sich aus den obigen Zahlen ableiten; sie ist nämlich:

$$(As_2O_7H_4, H_2O) = 1290^c + 2{,}400^c = 2090^c .$$

Da die Erstarrungswärme des Wassers pro Mol. 1440° beträgt, ist demnach die Affinität, mit welcher dieses Wassermolekül gebunden wird, nur gering.

Da das Arsensäureanhydrid sich nur sehr langsam in Wasser löst, hat Vf. die Lösungswärme desselben, wie diejenige der arsenigen Säure bestimmt. Es wurde sehr fein gepulvertes Arsensäureanhydrid in Natronlauge gelöst, 1 Mol. As_2O_5 gegen 12 Mol. NaOH. Die Wärmetönung betrug 80800°. Da nun 1 Mol. As_2O_5, in Wasser gelöst, durch Neutralisation mit 12 Mol. Natronhydrat nach des Vfs. publicirten Versuchen (Pogg. Ann. **140**. 96) eine Wärmeentwickelung von 74800° zeigt, erhalten wir für die Lösung des Arsensäureanhydrids in Wasser:

$$(As_2O_5, Aq) = 6000^c$$

und demnach für die Hydratbildung der Arsensäure den Werth

$$(As_2O_5, 3H_2O) = 6800^c .$$

Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure. 3. Die Oxydation der arsenigen Säure hat Vf. mittels Jodsäure auf nassem Wege in folgender Art durchgeführt. Eine wässerige Lösung von Jodsäure von bekannter Concentration ($JO_3H + 1200\,H_2O$) wurde durch eine im Ueberschusse angewandte Lösung von arseniger Säure in Wasser ($As_2O_3 + 800\,H_2O$) vollständig zu Jodwasserstoffsäure reducirt und die Wärmetönung gemessen. Die Zersetzung verläuft nach der Formel:

$$3\,As_2O_3 + 2\,JO_3H + 9\,H_2O = 6\,AsO_4H_3 + 2\,JH.$$

Die Reaction ist fast momentan, wenn man die Jodsäurelösung in die Lösung der arsenigen Säure hineinfliessen lässt, und wenn diese etwa $^1/_3$ mehr arsenige Säure enthält, als zur Reduction nöthig ist. Es wurden deshalb anstatt $^3/_2$ Mol. arsenige Säure 2 Mol. gegen jedes Jodsäure-Molekül verwendet. Das Resultat der Versuche ist folgendes:

$$(3\,As_2O_3 Aq, 2JO_3HAq) = 150000^c ;$$

d. h. für jedes Mol. Jodsäure, welches durch arsenige Säure zu Jodwasserstoffsäure reducirt wird, ist die Wärmetönung 75000°; für jedes Mol. arsenige Säure, welches oxydirt wird, 50000°. Die Reactionsformel ist die folgende:

$$3(As_2O_3 Aq, O_2) - 2(JHAq, O_3) = 150000^c .$$

Nun ist nach des Vfs. publicirten Affinitätstafeln (C.-Bl. 1874. 202):

$$(JHAq, O_3) = 42540^c ,$$

und es resultirt demnach

$$(As_2O_3 Aq, O_2) = 78360^c ;$$

d. h. wenn eine wässerige Lösung von arseniger Säure zu Arsensäure oxydirt wird, beträgt die Wärmeentwickelung für jedes Mol. arsenige Säure, As_2O_3, 78360°, oder

jedes aufgenommene Sauerstoffatom 39180^c. Nach den citirten Versuchen von Favre (Journ. pharm. chim. **24**. 324) entspricht derselben Reaction 39097^c für jedes Sauerstoffatom; es findet demnach hier eine völlige Uebereinstimmung Statt.

Die Oxydation des Arsens. — 4. Um die Bildungswärme der Säuren des Arsens auf die Elemente zurückführen zu können, hat Vf. die Wärmetönung bei der Oxydation von Arsen zu Arsensäure mittels Brom und Wasser gemessen. Aus drei völlig übereinstimmenden Versuchen resultirt:

$$(As_2,Br_{10},Aq) = 167400^c.$$

Die Reaction lässt sich folgendermaassen zergliedern:

$$(As_2,O_5,Aq) + 5(Br_2,H_2,Aq) - 5(H_2O) = 167400^c.$$

Da nun nach des Vfs. Tafeln (C.-Bl. 1874. 147):

$$(H_2,O) - (Br_2,H_2,Aq) = 11600^c,$$

resultirt aus obiger Gleichung:

$$(As_2,O_5,Aq) = 225400^c,$$

als diejenige Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn 2 Atome Arsen zu Arsensäure in wässeriger Lösung oxydirt werden. Favre fand (a. a. O.) 221570^c, eine der obigen sehr nahe liegende Zahl. Da nun die Wärmetönung bei der Oxydation des Arsens zu Arsensäure bekannt ist, berechnet sich diejenige, welche der Bildung von arseniger Säure entspricht, folgendermaassen:

$$(As_2,O_3,Aq) + (As_2O_3Aq,O_2) = (As_2,O_5,Aq),$$

und es wird dann:

$$(As_2,O_3,Aq) = 147040^c$$
$$(As_2,O_5,Aq) = 225400.$$

Da nun die latente Lösungswärme, nach dem oben mitgetheilten, für die arsenige Säure die folgende ist:

$$(As_2O_3,Aq) = -7550^c,$$

resultirt für die Bildung der amorphen arsenigen Säure aus Arsen u. Sauerstoff:

$$(As_2,O_3) = 154590^c.$$

Da ferner $(As_2,O_5,Aq)+3(H_2,O)=2(As,O_4,H_3,Aq)$,
erhalten wir durch Benutzung der obigen Bestimmungen

$$(As,O_4,H_3,Aq) = 215240$$
$$(As,O_4,H_3) = 215640$$
$$(As_2,O_7,H_4) = 360830$$

als Bildungswärme der Orthoarsensäure im gelösten und im krystallisirten Zustande, und der Paraarsensäure im krystallisirten Zustande.

5. Die erhaltenen Resultate sind demnach bei der Temperatur von 18°:

Lösungswärme	(As_2O_3,Aq)	$= -7550^c$
	(As_2O_5,Aq)	$= +6000$
	(AsO_4H_3,Aq)	$= -400$
	$(As_2O_7H_4,Aq)$	$= +1300$
Hydratbildung	$(As_2O_5,2H_2O)$	$= 4710$
	$(As_2O_5,3H_2O)$	$= 6800$
Bildungswärme der Anhydride	(As_2,O_3)	$= 154590$
	(As_2,O_5)	$= 219400$
Bildungswärme der Säuren des Arsens in wässeriger Lösung	(As_2,O_3,Aq)	$= 147040$
	(As_2,O_5,Aq)	$= 225400$
	(As,O_4,H_3,Aq)	$= 215240$
	(As_2O_3Aq,O_2)	$= 78360$

(Ber. Chem. Ges. 7. 1002; vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 39. **Chemisches** 30. September 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure, von H. Kolbe. (Schluss folgt).

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Weinberg, Anwendung des *mechanischen Wärmeäquivalentes auf Molecularkräfte, Moleculargrösse und Moleculardistans.* (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **6.** 586.)

H. Topsoe und **C. Christiansen,** Optische Untersuchungen einiger Reihen *isomorpher Substanzen.* (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **6.** 499.)

J. L. Soret, Ueber die *Polarisation durch Diffusion des Lichtes.* (Arch. sc. phys. nat. **50.** 243.)

S. Lemström, Ueber die *elektrische Entladung in dem Nordlichte* und das Spectrum desselben nach Beobachtungen in Lappland. (Arch. sc. phys. nat. **50.** 225.)

E. Pickering, Geometrische Lösung einiger *elektrischen Probleme.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6.** 621.)

K. W. Knochenhauer, Ueber den *Nebenstrom.* (Pogg. Ann. Erg.-Bd. **6.** 607.)

Ch. H. Gimingham, Ueber eine neue Form des *Barometers.* (Chem. N. **30.** 113.)

A. Dupré, Ueber ein neues *Eudiometer.* Dasselbe besteht: 1. aus einer gläsernen Messröhre von 30—40 Cmtr. Länge, welche in Zehntel-C.-C. getheilt ist. Der untere Theil der Röhre ist in die Fassung eines eisernen Dreiweghahnes eingekittet und der obere Theil endigt in eine seitlich umgebogene Capillarröhre, in der sich ein Hahn befindet; 2. dem Reactionsraume, welcher aus einer starkwandigen, mit zwei Tubulaturen versehenen Glaskugel besteht; die untere Tubulatur steht durch einen Kautschukstöpsel mit dem zweiten Ausgange des Dreiweghahnes in Verbindung; die obere Tubulatur trägt eine Capillarröhre, welche mit der des Messrohres verbunden ist und seitlich ein mit einem Hahne versehenes Glasrohr angelöthet hat, durch das man die Gase etc. eintreten lässt; endlich 3. einem Quecksilbergefässe (ähnlich wie bei der Luftpumpe), welches mit dem dritten Ausgange des Dreiweghahnes mittels eines dickwandigen Kautschukrohres verbunden ist. Durch Heben und Senken des Quecksilbergefässes, Oeffnen und Schliessen der Hähne lässt sich mit den Gasen leicht in jeder beliebigen Weise manipuliren. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22.** 112.)

3. Anorganische Chemie.

Schlagdenhauffen, Einwirkung des *übermangansauren Kalis auf Sulphide.* (Journ. Pharm. Chim. [4] **20.** 167.)

H. Sainte-Claire Deville, Debray und **Morin,** Ueber die *Abscheidung des Iridiums aus dem Platinerze,* die Verwendung desselben zu einer *Legirung mit Platin* und die Darstellung dieser Legirung zur Anfertigung der *metrischen Normalmaasse.* Zur Herstellung dieser Maasse und Gewichte waren 250 Kilogrm. der Legirung nöthig, welche aus 9 Thln. Platin und 1 Thl. Iridium bestehen sollte. Es mussten deshalb 25 Kilogrm. reines Iridium dargestellt werden, was mit besonderen Schwierigkeiten verbunden war. Das Platinerz besteht aus Körnern einer Legirung von verschiedenen Metallen, die mit Sand und kleinen Körnern von Osmium-Iridium gemengt sind. Um das Platin daraus auszuziehen, behan-

delt man es bekanntlich mit Königswasser. Dabei bleibt das nicht angegriffene Osmium-Iridium in Körnern oder Plättchen zurück, gemengt mit anderen Metallen und mit 60 bis 75 p. c. Sand. Indem man diese Masse mit Bleiglätte, Kieselsäure und ein wenig Kohle schmilzt, giebt der Sand mit der Bleiglätte und der Kieselsäure ein Glas, und das Osmium-Iridium, welches schwerer ist, geht in das reducirte Blei; man erhält es in metallischen Körnern isolirt wieder, indem man das Blei in Salpetersäure auflöst. Man muss dann das Iridium daraus ausziehen. Das Osmium-Iridium ist sehr schwer anzugreifen; nur durch Behandlung mit Alkalien im Verein mit kräftigen Oxydationsmitteln kann man es löslich machen. Dazu muss es aber vorher zu einem feinen Pulver zertheilt werden; dies ist jedoch durch Pulverisiren in einem Mörser nicht zu erreichen, da das Osmium-Iridium sehr zähe und hart ist. Die Vff. bewirken die Pulverisirung desselben durch Schmelzen mit Zink. Dabei entsteht unter Entwickelung von Wärme eine Verbindung; man destillirt das Zink aus derselben wieder ab, wobei das Osmium-Iridium als sehr feines Pulver zurückbleibt. Um dieses Pulver anzugreifen, glüht man es mit salpetersaurem Baryt; die Masse geräth dabei ins Schmelzen und giebt einen leicht zerreiblichen Rückstand, der aus Iridiumoxyd und osmiumsaurem Baryt besteht. Indem man diesen Rückstand in Salpetersäure auflöst und die Lösung der Destillation unterwirft, gewinnt man die Osmiumsäure, welche sich bei 100° verflüchtigt und sich in grossen weissen Krystallen absetzt. Diese Operation erfordert besondere Vorsichtsmaassregeln, weil die Osmiumsäure sehr giftig ist. Die Osmiumsäure muss in hermetisch verschlossenen Röhren aufbewahrt werden. Die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit ist roth und enthält salpetersauren Baryt u. das Iridiumoxyd; man schlägt letzteres durch Zusatz von Baryt daraus nieder. Das gefällte Iridiumoxyd wird in Königswasser wieder aufgelöst und die Lösung mit Salmiak versetzt, wobei das Iridium in Form von sogen. Iridiumsalmiak, $NH_4Cl + IrCl_3$, gefällt wird. Dieser wird geglüht und liefert dabei rohen Iridiumschwamm. Derselbe enthält noch etwas Platin, Ruthenium und ein wenig Rhodium. Das so erhaltene Metall wird behufs der Reinigung mit Salpeter geglüht, welcher das Ruthenium und die anderen Metalle oxydirt. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, worin das ruthenigsaure Kali sich mit gelber Farbe auflöst. Der Rückstand wird mit Blei geschmolzen, welches die Metalle absondert. Beim Erkalten krystallisirt das Iridium rein aus der Bleimasse. Man erhält diese Krystalle von fremden Stoffen befreit, indem man das Blei in Salpetersäure und darauf das Platin in Königswasser, welches auf das Iridium nicht einwirkt, auflöst. Die Legirung für die Normalmaasse wurde nun durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. dieses krystallisirten Iridiums mit 9 Thln. Platin dargestellt, wozu man Tiegel benutzt, die man durch Aushöhlen geeigneter Kalksteinblöcke erhielt. (Le Technolog. 1874. 191; Pol. C.-Bl. 28. 966.)

Deville und Debray gewannen bei der oben beschriebenen Darstellung des Iridiums als Nebenproduct 8,2 Kgrm. reines Osmium. Dabei bemerken die Vff., dass die *Osmiumsäure* eine sehr gefährliche Substanz ist u. in verschiedener Weise schädlich auf den menschlichen Körper wirken kann. Debray hatte in Folge der Einwirkung der Osmiumsäuredämpfe ein Augenleiden davon getragen, bei Deville waren sehr beschwerliche asthmatische Erscheinungen eingetreten u. ein dritter Mitarbeiter, J. Clément, hatte einen Hautausschlag bekommen, an welchem er sehr zu leiden hatte. Der Barren Iridium-Platin, welchen die Vff. der Akademie vorlegten, hatte 1,14 Mtr. Länge, 0,178 Mtr. Breite und 0,08 Mtr. Dicke. Die Legirung war durch und durch homogen, wie sich durch Analyse verschiedener Stücke und durch physikalische Untersuchung ergab. Sie ist sehr hart, ebenso elastisch wie Stahl, noch schwerer schmelzbar als Platin und ganz unveränderlich. Zum Schmelzen des Barrens hatte man 31 Cubikmtr. Sauerstoff und 24 Cubikmtr. Leuchtgas verbraucht. (C. r. 78. 1502 u. 1509.)

4. Organische Chemie.

E. Reboul, Ueber die *Constitution des gewöhnlichen Brompropylens*. In einer früheren Arbeit (C.-Bl. 1872. 214) hat Vf. gezeigt, dass das Brompropylen, $CH_3—CBr=CH_2$, welches aus Methylbromacetol durch Elimination von HBr unter der Einwirkung von Natriumäthylat oder alkoholischem Kali entsteht, eine von dem gewöhnlichen Brompropylen verschiedene Verbindung ist. Ausser dem Siedepunktsunterschiede zeigen beide auch ein verschiedenes Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure: während das erstere rasch das Bromür $CH_3—CBr_2—CH_3$ (155°), von dem es abstammt, regenerirt verbindet sich das zweite nur langsam mit dieser Säure und giebt ein Gemenge von Propylenbromüren, in welchem das gewöhnliche Bromür, $CH_3—CHBr—CH_2Br$, in grosser Menge vorkommt. Da das gewöhnliche Brompropylen durch Verlust von HBr aus dem Bromür $CH_3—CHBr—CH_2Br$ entsteht und bestimmt verschieden von dem Brompropylen $CH_3—CBr=CH_2$ des Methylbromacetols ist (welch letzteres Vf. kurz α-Brompropylen nennen will), so müsste seine Formel $CH_3—CH=CHBr$ sein, und dies ist auch diejenige Formel, welche Vf sowie andere Chemiker dieser Verbindung ertheilt haben, in der Annahme, dass es eine einheitliche Verbindung sei. Es existiren indess einige Anomalien, welche sich durch diese Formel schwer erklären lassen, z. B. die

partielle Umwandlung in Methylbromacetol durch Fixirung von HBr und die partielle Umwandlung in Monochloraceton durch unterchlorige Säure (Linnemann). Vf. hat daher das Verhalten dieses Brompropylens nochmals studirt, und es ist ihm gelungen, diese Anomalien aufzuklären, indem sich herausstellte, dass der in Frage stehende Körper aus zwei Isomeren besteht, nämlich aus dem α-Brompropylen, welches bei 48° siedet, und einem β-Brompropylen, welches in reinem Zustande isolirt wurde, bei 59,5—60° siedet (bei 0,740 Mmtr.) und dessen Formel $CH_3—CH=CHBr$ ist. Er ging von 250 Grm. Brompropylen aus, welches auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, gewaschen, getrocknet und durch drei oder vier Destillationen gereinigt war. Dasselbe geht zwischen 50 und 60° über. Indem es Vf. fünf oder sechs Mal von 3 zu 3° fractionirte, wurde eine kleine Menge eines zwischen 49 und 52° siedenden Productes gewonnen. Eine grössere Quantität destillirte zwischen 57 und 60°, der grösste Theil aber zwischen 52 u. 57°, und namentlich zwischen 54 u. 56°. Ein völlig constanter Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden. Der flüchtigste Antheil (49—52°) ist sehr reich an α-Bromäthyl, wie aus dem Siedepunkte und namentlich aus der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure hervorgeht, wodurch Methylbromacetol (115°) entsteht; der am wenigsten flüchtige Theil (57—60°) ist im Gegentheile reich an β-Brompropylen; allein diese beiden sind keine reinen Producte. Was endlich die Hauptmenge betrifft, welche bei 52—57° übergeht, so ist diese ein Gemenge, welches sich jedenfalls selbst durch eine grosse Zahl von fractionirten Destillationen nicht trennen lässt. Allein die Trennung lässt sich leicht durch Bromwasserstoffsäure ausführen, welche sich schon in der Kälte, besser aber in der Wärme viel energischer mit dem α-Brompropylen verbindet, als mit dem anderen. Wenn man davon absieht, zugleich eine gewisse Quantität des letzteren zu gewinnen, so lässt sich mit Sicherheit erreichen, die ganze Menge des ersteren zu erlangen. Operirt man in der Kälte, so ist nach einer 5- bis 6-stündigen Berührung mit überschüssiger, bei +15° gesättigter Bromwasserstoffsäure die Trennung noch nicht vollständig; bei 100° dagegen in geschlossenem Gefässe ist sie nach 4 Stunden schon beträchtlich fortgeschritten. Trennt man nun das Brompropylen, welches sich noch nicht verbunden hat und behandelt dieses für sich in gleicher Weise, so verschwindet alles α-Brompropylen und es bleibt nur noch ein kleiner Rest von β-Brompropylen, welcher fast gänzlich zwischen 59,5 u. 60° übergeht. Das β-Brompropylen, $CH_3—CH=CHBr$, ist eine Flüssigkeit von viel durchdringenderem Geruche als sein Isomeres, $CH_2Br—CH=CH_2$; Dichte = 1,428 bei 19,5° (die der α-Verbindung bei derselben Temperatur = 1,364); Siedep. 11 oder 12° höher als der des α-Brompropylens. Während letzteres selbst in der Kälte Bromwasserstoff rasch absorbirt und damit nur Methylbromacetol giebt, verbindet sich ersteres selbst bei 100° nur langsam damit und giebt ein Gemenge von zwei Propylenbromüren, welche zwischen 132 und 143° sieden; das eine ist das gewöhnliche Bromür, das andere $CH_3—CH_2—CHBr_2$, welches nicht völlig gereinigt werden konnte, aber jedenfalls leicht durch ein Verfahren zu erlangen ist, wie das, durch welches Vf. das entsprechende Chlorür gewann. Es muss sich durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Propylaldehyd $CH_3—CH_2—CHO$ bilden, gegen 130° sieden und mit alkoholischem Kali nur β-Brompropylen* geben.

Mit Brom giebt das β-Brompropylen ein flüssiges Bromür, $CH_3—CHBr—CHBr_2$, dessen Dichte 2,356 bei +18°, Siedep. 200—201° (corr.). Das α-Brompropylen liefert mit Brom ein isomeres Bromür, $CH_2Br—CBr_2—CH_2Br$, welches bei 190° siedet und durch den Vf. schon bekannt ist. Das gewöhnliche Brompropylenbromür, erhalten durch Fixirung von Brom auf ein Gemenge der isomeren α- und β-Verbindungen ist ein Gemenge der genannten beiden Bromüre. Die gleichzeitige Bildung der Isomeren α- und β-Brompropylen bei der Darstellung des gewöhnlichen Brompropylens erklärt sich übrigens leicht und konnte in gewisser Beziehung vorausgesehen werden. Durch Verlust von 1 Mol. Bromwasserstoffsäure durch alkoholisches Kali muss das gewöhnliche Propylenbromür das eine oder das andere der beiden Isomeren geben, je nachdem das eine oder das andere Bromatom eliminirt wird. Diese beiden Eliminationen finden nun gleichzeitig Statt, welcher Vorgang ganz dem entspricht, was bei der Fixirung von HBr durch einen bromirten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_n H_{2n-1}Br$ geschieht. Die Versuche, die Vf. seit mehreren Jahren fortsetzt, haben gezeigt, dass sich hierbei im Allgemeinen gleichzeitig 2 isomere Bromüre $C_n H_{2n} Br_2$ bilden.

Aus diesem Verhalten des Propylenbromürs lässt sich als wahrscheinlich schliessen, dass die höheren Monobromkohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-1}Br$, welche wie das Brompropylen durch Entziehung von HBr aus den Bromüren $C_n H_{2n}Br_2$ entstehen (die ihrerseits die beiden Bromatome in zwei verschiedenen Kohlenstoffgruppen enthalten, keine einheitlichen Verbindungen, sondern ebenfalls Gemenge zweier Isomeren sind. (C. r. **79**. 317.)

A. G. Pouchet, Einwirkung der *Salpetersäure auf Paraffin*. Das Paraffin wird durch Einwirkung rauchender Salpetersäure von 47° B. oder eines Gemenges von Schwefelsäure

---

*Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf gewöhnliches Brompropylen entstehen als drei Propylenbromüre: Methylbromacetol aus dem α-Brompropylen und die beiden Bromüre $CH_3—CHBr—CH_2Br$ und $CH_3—CH_2—CHBr_2$ aus dem β-Brompropylen.

und rauchender Salpetersäure oxydirt und in eine ölige, schwach gelblichgrün gefärbte Flüssigkeit umgewandelt, welche Champion *Paraffinsäure* genannt und durch die Formel $C_{26}H_{26}NO_{10}$ bezeichnet hat. Das Product der Einwirkung ist immer dasselbe, vorausgesetzt, dass man die Temperatur von 110° nicht übersteigt und den Process in dem Moment unterbricht, wo das Paraffin eine butterartige Consistenz angenommen hat. Das Rohproduct scheidet sich in zwei Theile, einen in den Mutterlaugen und den Waschwässern löslichen und einen unlöslichen.

1. Der lösliche Antheil besteht aus den fetten Säuren, welche durch Oxydation der Fette mittels Salpetersäure entstehen; die Caproylsäure herrscht vor, ausserdem finden sich darin darin Buttersäure, Caprylsäure, Caprinsäure etc. Dieselben Säuren finden sich auch in den Waschwässern, gemengt mit Korksäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure u. s. w. Aus den sauren Mutterlaugen, nicht gemischt mit Waschwässern und bei gelinder Wärme eingedampft, scheiden sich durch Krystallisation ziemlich beträchtliche Mengen von Korksäure u. eine sehr kleine Menge einer eigenthümlichen, zerfliesslichen, in Wasser u. Alkohol löslichen Säure ab, welche in strahlenförmig vereinigten Massen krystallisirt u. deren Barytsalz in Wasser unlöslich ist. Der unkrystallisirbare Theil der Mutterlaugen besteht aus Nitroderivaten der flüchtigen fetten Säuren, unter denen Nitrocaprylsäure und Nitrocaprinsäure vorzuherrschen scheinen. Man trennt sie durch ihre Barytsalze, welche in Wasser unlöslich sind, von der Nitropropionsäure und der Nitrovaleriansäure, welche lösliche aber unkrystallisirbare Barytsalze bilden. Diese Säuren erscheinen in der Form öliger, mehr oder weniger gelblich roth oder grünlich gelb gefärbter, in Wasser unlöslicher Tropfen und zersetzen sich in der Wärme unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Bernsteinsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure scheinen in den Mutterlaugen ebenfalls in geringer Menge vorhanden zu sein.

Wenn das Paraffin mit Salpeter-Schwefelsäure in der Kälte behandelt war, so tritt beim Abdampfen der Mutterlaugen Verkohlung ein unter Entwickelung eines Dampfgemenges, welches aus schwefliger Säure, fetten Säuren und den Zersetzungsproducten derselben besteht. In diesem Falle lässt sich blos Korksäure und die bereits oben erwähnte eigenthümliche Säure isoliren.

2. Das im Wasser unlösliche Product besteht nach gehörigem Auswaschen aus einer neuen Säure, welche Vf. Paraffinsäure nennt und welche durch die flüchtigen Fettsäuren und deren Nitroderivate in Emulsion, wenn nicht in Lösung erhalten ist. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen mit Wasser entweichen mit dem Warserdampfe die flüchtigen Fettsäuren und die Nitroderivate; zuletzt bleibt nur feste Paraffinsäure zurück, während man in den condensirten Wasserdämpfen die genannten Fettsäuren auffindet. Eine gewisse Menge Paraffinsäure wird hierbei unter Schwärzung der Masse zersetzt. Nach Gill und Mensel giebt Paraffin durch Oxydation mit Salpetersäure, welche mit ihrem $1^1/_2$ fachen Volum Wasser verdünnt ist, Cerotinsäure und ein Gemenge der oben genannten flüchtigen Fettsäuren. Vf. hat indess niemals Cerotinsäure auffinden können, dagegen immer Paraffinsäure, wenn man nur, wie erwähnt, Sorge trägt, die Oxydation nicht bei zu hoher Temperatur auszuführen und rauchende Salpetersäure anzuwenden. Die Paraffinsäure kann übrigens bei Anwendung verdünnter Salpetersäure nicht entstehen, weil das Paraffin in diesem Falle erst beim Siedepunkte des Gemenges angegriffen und hierdurch die Säure zerstört wird. Durch Mischungen von Schwefelsäure mit Kaliumdichromat oder Mangansuperoxyd wird das Paraffin viel langsamer angegriffen und liefert dieselben Producte. Die grösste Menge Paraffinsäure erhält man, wenn man die Oxydation nur bis zur butterartigen Consistenz des Paraffins, nicht bis zur vollkommenen Verflüssigung desselben fortsetzt. Das unter diesen Umständen erhaltene Product zeigt einen starken Geruch nach Alkoholen der Fettreihe. Das Rohproduct, der Destillation unterworfen, beginnt bei 90—100° zu sieden. Es zersetzt sich, färbt sich allmälig mit steigender Temperatur; bei 150° zersetzen sich die nitrirten Säuren unter Lichtentwickelung und Ausstossen von rothen Dämpfen; die Masse verkohlt sich.

Um die Paraffinsäure von den fetten Säuren, die sie zurückhalten, zu trennen, hat Vf. folgendes Verfahren angewendet: Das Rohprodnct von der Einwirkung der Salpetersäure wird mit seinem vierfachen Gewichte Aetzkali verseift und 12 Stunden lang damit gekocht; hierbei scheidet sich eine kleine Menge nicht angegriffenen Paraffins ab, und eine flüssige, orangeroth gefärbte Lösung entsteht. Die Seife wird durch Kochsalz niedergeschlagen, in Wasser gewaschen, dann damit aufgelöst, in einer Retorte mit überschüssiger Weinsäure behandelt und zur Trennung der abgeschiedenen flüchtigen Säuren destillirt. Hierdurch wurde ein saures Destillat erhalten, auf welchem einige ölige Tropfen schwammen. Die mit Baryt gesättigte und eingedampfte Lösung scheidet Krystalle ab, welche aus den Barytsalzen der verschiedenen flüchtigen Säuren (Capron-, Caprin-, Buttersäure und zuletzt Valeriansäure) bestehen. In der Retorte findet sich die Paraffinsäure in festem Zustande, durch Verunreinigungen stark schwarzbraun gefärbt. Man löst sie durch Aether und krystallisirt sie nach dem Abdampfen desselben wiederholt aus starkem heissen Alkohol um, wodurch sie in reinem Zustande erhalten wird; oder man kann auch den Rückstand in der

Retorte in verdünnter Kali- oder Natronlauge lösen, das Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzen und die Säure ebenfalls aus Alkohol umkrystalliren.

Die reine Paraffinsäure ist ein fester, weisser oder schwach gelblich gefärbter Körper, etwas weniger dicht als Wasser, mit einem Geruche, der an Wachs erinnert; sie färbt sich beim Schmelzen und zersetzt sich leicht in der Wärme unter Entstehung verschiedener Kohlenwasserstoffe. Bei gelinder Wärme und in Berührung mit einem brennenden Körper entzündet sie sich und brennt mit leuchtender russender Flamme; sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in verdünntem, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroleum etc. Ihre alkoholische Lösung setzt bei langsamer Verdunstung perlmutterglänzende Krystallschuppen ab. Sie röthet stark Lackmus. Durch Wasser wird die alkoholische Lösung nicht vollständig gefällt; es entsteht eine trübe Flüssigkeit, welche sich nach einiger Ruhe klärt und immer eine gewisse Menge Paraffinsäure zurückhält. Auch diese Flüssigkeit röthet Lackmus. Die Säure ist wenig beständig. Dnrch Erwärmung etwas oberhalb ihres Schmelzpunktes zersetzt sie sich in Kohlenwasserstoffe unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Sie schmilzt zwischen 45 und 47°; mit Natronkalk bis zum Rothglühen erhitzt, giebt sie Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_{2n}H_{2n}$ u. $C_{2n}H_{2n}+_2$, siedend zwischen 50 und 300° und darüber, wobei Paraffin regenerirt wird. Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in der Wärme, durch concentrirte schon in der Kälte verkohlt. Durch heisse Salpetersäure wird sie in Korksäure und Nitroderivate verwandelt. Sie ist einbasisch. Ihre Formel ist nach der Analyse des Blei- und Silbersalzes $C_{48}H_{47}O_3,HO$. Ihre Alkalisalze sind zerfliesslich und unkrystallisirbar, löslich in Alkohol und Aether. Sie werden durch Wasser in unlösliche basische Salze zersetzt. Die Barium-, Strontium-, Calcium- u. Magnesiumsalze sind gelblich weiss, käsig, leicht schmelzbar. Die Metallsalze sind gefärbt und zwar das Eisenoxydulsalz bräunlichgrün, das Eisenoxydsalz röthlich braun, das Kupfersalz dunkelgrün, das Quecksilbersalz weiss, das Bleisalz weiss, das Silbersalz weiss. Aus der oben gegebenen Formel leitet Vf. für das Paraffin die Formel $C_{48}H_{50}$ ab und betrachtet es als eine bestimmte chemische Verbindung und nicht als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe. (C. r. **79**. 320.)

A. Weddige, Ueber *Cyankohlensäure*, ihre Aether und Derivate. Vf. giebt zuvörderst eine Beschreibung der Darstellung des Oxamethans, aus welchem durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid der *Cyankohlensäureäthyläther* entsteht. (Hierüber liegt schon ein früherer Bericht C.-Bl. 1873. 354 vor.) Dann wandte er sich zu folgenden Derivaten dieses Aethers. *Cyankohlensäuremethyläther*, $CN.COOCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Oxaminsäuremethyläther (welcher analog dem Oxamethan durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Oxalsäuremethyläther dargestellt wird); stark lichtbrechende, ätherisch und stechend riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser, siedet bei 100—101° ohne Zersetzung und brennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme. Mit Wasser zersetzt er sich bedeutend rascher als der Aethyläther und zerfällt in Blausäure, Kohlensäure und Methylalkohol. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht der *Sulphoxaminsäuremethyläther*, welcher sich an die vom Vf. (C.-Bl. 1874. 294) beschriebenen schwefelhaltigen Abkömmlinge der Oxalsäure anschliesst. Derselbe bildet zarte hellgelbe Nadeln oder Blättchen, welche einen lebhaften Glanz besitzen, ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser, in letzterem am wenigsten leicht, und wird aus allen drei Lösungsmitteln in krystallinischer Form erhalten; Schmelzp. 86°, über denselben erhitzt, zerfällt er unter Entwickelung übelriechender Dämpfe. — *Cyankohlensäureisobutyläther*, $CN.COOC_4H_9$, entsteht analog wie die vorigen aus Oxaminsäureisobutyläther, ist eine bei 146° siedende wasserhelle Flüssigkeit von stechendem und zugleich an Isobutylalkohol erinnerndem Geruche, in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser, welches ihn viel schwieriger als die beiden vorher beschriebenen Verbindungen zersetzt; brennt mit leuchtender Flamme, giebt mit Schwefelwasserstoff den *Sulphoxaminsäureisobutyläther*, welcher lange citronengelbe Nadeln und Prismen bildet, bei 58° schmelzend, in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser schwer löslich. — Der Cyankohlensäureäthyläther zersetzt sich mit Kali zum Theil, wie mit Wasser, in Blausäure, kohlens. Kali und Alkohol, zum Theil aber auch in anderer Weise, vielleicht unter Bildung von cyankohlensaurem Salze. Mit Salzsäure giebt der Aether Oxalsäure, Alkohol und Ammoniak nach

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + HCl + 3H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + C_2H_5OH + NH_4Cl.$$

Mit alkoholischem Ammoniak entsteht aus dem Aether, wie bereits früher (a. a. O.) erwähnt, *Urethan*. Auch der Zersetzung mit Methylamin und Anilin ist in der citirten Abhandlung gedacht. Mit nascirendem Wasserstoffe könnte durch Addition von 4H der Aethyläther des Glykokolls entstehen: $CN.COOC_2H_5 + 4H = CH_2NH_2.COOC_2H_5$. Dies konnte indess weder durch Natriumamalgam noch durch Zink und Salzsäure verificirt werden. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure wurde ein Product erhalten, welches nach Entfernung der

überschüssigen Jodwasserstoffsäure und des abgeschiedenen freien Jodes zur Trockne verdampft und mit Kupferoxydhydrat versetzt eine blaue Flüssigkeit lieferte, aus der durch Verdampfen kleine blaue Nadeln gewonnen werden konnten; diese hielt Vf. ihrem Aussehen nach für Glykokollkupfer. Zur Analyse war die Menge zu gering. Der grösste Theil des Cyankohlensäureäthers wird hierbei, wie auch mit Zink und Salzsäure, in Oxalsäure übergeführt.

Auch über die Bildung einer polymeren Verbindung des Cyankohlensäureäthers durch Brom hat Vf. (a. a. O.) gesprochen. Er theilt ferner mit, dass nicht, wie dort angegeben, äquivalente Mengen beider Substanzen nöthig sind, sondern dass schon eine geringe Menge Brom genügt, dagegen darf die Erhitzung nicht über 120° gesteigert werden. Als ein noch geeigneteres Mittel zur Polymerisation hat sich die wasserfreie Salzsäure erwiesen, mit welcher man den Aether sättigt und dann das Product einige Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Der polymere Cyankohlensäureäther, Paracyankohlensäureäther, ist fast unlöslich in kaltem, und schwer löslich in heissem Alkohol; von Aether und Benzol wird er noch schwieriger gelöst, ebenso von kaltem und kochendem Wasser. Er krystallisirt in vollkommen ausgebildeten sechsseitigen Prismen, welche besonders bei der langsamen Bildung durch Salzsäure eine ziemlich beträchtliche Grösse erreichen. Dieselben sind durchsichtig und besitzen einen lebhaften Glanz. Sie schmelzen bei 165° und lassen sich weder unzersetzt destilliren noch sublimiren. Werden sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht unter Entwickelung eines Geruches, welcher an die von Hofmann dargestellten Cyanüre erinnert, eine dicke braune Flüssigkeit. Diese Eigenschaften machten es leider unmöglich, durch Bestimmung der Dampfdichte die Moleculargrösse des polymeren Productes festzustellen, und konnten bisher auch andere Anhaltspunkte zur Bestimmung derselben nicht aufgefunden werden. — Durch Behandlung dieses polymeren Aethers mit kalter wässeriger Kalilösung entsteht das Kalisalz der Paracyankohlensäure, $CN.COOH$, welches sich aus jenem durch Zusatz von Salzsäure in freiem Zustande als eine weisse voluminöse Masse abscheiden lässt. Bis jetzt ist es nicht gelungen, dieselbe frei von Chlorkalium zu erhalten. Von den Salzen dieser Säure ist das Kalisalz die einzige gut krystallisirende Verbindung. Chlorcalcium erzeugt in der Lösung desselben einen weissen, in viel Wasser und Essigsäure löslichen Niederschlag, essigs. Blei ein weisses krystallinisches Pulver, salpeters. Silber einen citronengelben Niederschlag, salpeters. Quecksilberoxydul ein gelbes krystallinisches Pulver, Quecksilberchlorid eine rein weisse Fällung, Eisenchlorid einen hellbraunen, schwefels. Kupfer einen hellgrünen Niederschlag, salpeters. Cadmiumoxyd und schwefels. Zinkoxyd weisse unlösliche Niederschläge. — *Paracyankohlensäuremethyläther*, $CN.COOCH_3$, wird durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Jodmethyl mit paracyankohlensaurem Silber bei Gegenwart von Alkohol in geschlossenen Röhren auf 100° dargestellt. Der Aether krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 154° schmelzen. — *Paracyankohlensäureisobutyläther*, $CN.COOC_4H_9$, wird durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf den gewöhnlichen Butyläther der Cyankohlensäure dargestellt, krystallisirt am besten aus heissem Alkohol und wird beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen weissen Nadeln erhalten, die bei 158° schmelzen. — *Paracyankohlensäureamid*, $CN.CONH_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Paracyankohlensäureäthyläther. Weisses amorphes, unter dem Mikroskope krystallinische Structur zeigendes Pulver, unlöslich in Alkohol, Aether, Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig etc., verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung, geht mit Säuren und Alkalien erhitzt in Oxalsäure über; mit wässerigem Ammoniak gekocht verwandelt es sich in cyankohlens. Ammoniak. — *Paracyankohlensäuremethylamid*, $CN.CONHCH_3$, wird erhalten durch Behandlung von in Alkohol suspendirtem Paracyankohlensäureäthyläther mit alkoholischem Methylamin (letzteres war dargestellt durch Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure auf Chlorpikrin). Leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen weissen seideglänzenden Nadeln, schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. — *Paracyankohlensäurephenylamid*, $CN.CONH.C_6H_5$, entsteht analog dem vorigen unter Anwendung von Anilin; in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in zarten feinen, glänzenden Nadeln von citronengelber Farbe.

Zum Schluss dieser Abhandlung giebt Vf. noch einige allgemeine Bemerkungen über die in derselben beschriebenen Verbindungen. Zunächst weist er auf die grosse Aehnlichkeit hin, welche zwischen den Aethern der Cyankohlensäure existirt u. welche an die Analogie zwischen Chlorwasserstoff u. Cyanwasserstoff erinnert. Das Cyan in den Cyankohlensäureäthern wird fast mit derselben Leichtigkeit gegen andere einwerthige Radicale ausgetauscht, wie das Chlor in den entsprechenden Chlorverbindungen. Mit Ammoniak liefern beide die Aether der Carbaminsäure, und bei allen Versuchen, die freien Säuren oder Salze aus denselben darzustellen, zerfallen sie in ganz analoger Weise. Nur bei den Umwandlungen, welche auf gewissen der Cyangruppe zukommenden Eigenthümlichkeiten beruhen, zeigt der Cyankohlensäureäther ein von der Chlorverbindung verschiedenes Verhalten. Dahin gehört die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers

in eine Säure überzugehen und durch Addition von Schwefelwasserstoff ein geschwefeltes Säureamid zu bilden. Die letztere Eigenschaft des Cyankohlensäureäthers scheint noch deshalb von besonderem Interesse zu sein, weil sie bis jetzt nur am Cyan selbst und an den Cyanüren der aromatischen Reihe beobachtet ist, während sie den Cyanverbindungen der Fettsäurereihe, z. B. dem Methylcyanür und Aethylcyanür zu fehlen scheint. Ob den Cyanüren der Säureradicale, welche eine dem Cyankohlensäureäther analoge Constitution besitzen, diese Fähigkeit zukommt, ist noch nicht festgestellt; Vf. ist augenblicklich damit beschäftigt, das Acetylcyanür, CH_3COCN, in dieser Richtung zu untersuchen. Endlich seien noch die Regelmässigkeiten erwähnt, welche zwischen den Siedepunkten der Aether existiren. Dieselben differiren um 15°, nämlich Methyläther 101°, Aethyläther 116°, Propyläther unbekannt, Butyläther 146°. Zwischen den Schmelzpunkten der polymeren Aether existiren solche Regelmässigkeiten nicht. (Habilitationsschr. Leipzig 1874; vom Verf. mitgetheilt.)

Ph. Barbier, Einwirkung der *Wärme auf die isomeren Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Anthracens und deren Hydrüre.* Forts. (vgl. C.-Bl. 1874. 514.) *Ditolyle.* Das feste und flüssige Ditolyl werden durch Einwirkung von Natrium auf kalt bereitetes Bromtoluol erhalten. Beide lassen sich durch die Formel $C_2H_2,C_{12}H_4(C_{12}H_4,C_2H_4) = C_{28}H_{14}$ ausdrücken. Das krystallisirte Ditolyl in Röhren 1/4 Stde. auf 500° erhitzt, zeigt sich vollkommen widerstandsfähig. Wenn man die Erhitzung längere Zeit fortsetzt, so wird es zerstört und giebt unter Abscheidung von kohligen Stoffen polymere Verbindungen. Es bildet sich weder Anthracen noch Phenanthren. Das flüssige Ditolyl, möglichst von seinem Isomeren befreit, siedet bei 280—285°. Es ist nicht so beständig wie jenes. Denn 5 Min. lang in Rothglühhitze erhitzt spaltet es sich glatt in Toluol, Anthracen u. Phenanthren. Die Entstehung der beiden Hauptproducte, Anthracen u. Toluol, findet durch die Gleichung $2C_{28}H_{14} = C_{28}H_{10} + 2C_{14}H_8 + H_2$ Ausdruck. Phenanthren entsteht dabei in geringerer Menge und Vf. glaubt, dass es möglichen Falles von dem Isomeren des Ditolyls herrühre.

Phosen. Bei der Untersuchung des Kohlenwasserstoffgemenges, welches Vf. durch Einwirkung der Wärme auf das flüssige Ditolyl erhielt, hat er einige Beobachtungen gemacht, welche für die Analyse der pyrogenen Körper nicht ohne Interesse sind. Behandelt man nämlich das Gemenge mit dem Fritzsche'schen Reagens, so erhält man braune Blättchen, welche nach Fritzsche für das Phosen (C.-Bl. 1869. 410) charakteristisch sind. Weder Anthracen noch Phenanthren geben für sich allein diese Reaction, sondern ersteres violette, letzteres hellgelbe Blättchen. Vf. war daher der Ansicht, dass jene Lamellen eine Verbindung von Anthracen und Phenanthren mit dem genannten Reagens wären, und hiervon hat er sich in der That durch Synthese überzeugt. Ferner hat er das Gemenge, welches die braunen Blättchen lieferte, durch wiederholte Krystallisation von Neuem in die Componenten, Anthracen und Phenanthren, zerlegt. Es folgt hieraus, dass das Phosen von Fr. nur ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren ist und dass die Entstehung der braunen Blättchen dazu dienen kann, die Gegenwart dieser beiden Kohlenwasserstoffe anzudeuten.

Einwirkung der Wärme auf ein Gemenge von Aethylen und Diphenyl. Aus den Versuchen von Graebe und Fittig folgt, dass das Phenanthren als Ditolyl, $C_{24}H_{10}$, angesehen werden kann, in welchem H_2 durch Acetylen, C_4H_2, ersetzt ist: $C_{24}H_{10} + C_4H_2 = C_{24}H_8.C_4H_2 + H_2$. Vf. liess durch eine auf lebhafte Rothglühhitze gebrachte Porcellanröhre ein Gemenge von Aethylen- und Diphenyldampf streichen, unterwarf das Reactionsproduct der fractionirten Destillation u. erhielt Benzol, Styrol, Naphtalin, gemischt mit unverändertem Diphenyl, und endlich einen festen Kohlenwasserstoff, der sich als ein Gemenge von Phenanthren und Anthracen charakterisirte. Berthelot, welcher diesen Versuch zuerst ausgeführt hat, fand unter den Reactionsproducten alle genannten Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme des damals noch unbekannten Phenanthrens. Diese Reaction, bei der das Phenanthren in grösserer Menge als das Anthracen entsteht, ist als eine wirkliche Synthese des Phenanthrens zu betrachten: $C_{24}H_{10} + C_4H_4 = C_{24}H_8,C_4H_2 + 2H_2$.

Ueber die *Hydrüre des Phenanthrens.* In der Absicht, die Einwirkung der Wärme auf Phenanthrenhydrür, $C_{28}H_{14}$ (Graebe) zu studiren, hat Vf. Graebe's Hydrogenationsversuche genau wiederholt. Bei einer Temperatur von 210—240° erhielt er kein Resultat, wohl aber bei 260°, wo die Entstehung eines flüssigen Productes beobachtet wurde. Dieses gab bei der Destillation einen zwischen 260 und 270° siedenden Kohlenwasserstoff, welcher sich bei der Abkühlung in einen flüssigen und einen festen Theil schied. Der flüssige Theil wurde in der Kälte mit rauchender Salpetersäure behandelt, um die Benzolkohlenwasserstoffe und deren Derivate zu trennen; der grösste Theil blieb unangegriffen, selbst nach langer Einwirkung. Hierauf setzte man Salzsäure und Zinn hinzu, um die Nitroverbindungen zu beseitigen und trocknete. Jetzt siedete das Product bei 250° und bildete eine ölige Flüssigkeit von petroleumartigem Geruche; es gab bei der Analyse 84,3 C und 15,2 H. Der gesättigte Kohlenwasserstoff, $C_{28}H_{30}$, welcher gleichviel Kohlenstoffatome enthält wie das Phenanthren, verlangt 84,8 C und 15,2 H. Hiernach scheint das flüssige Hydrür, $C_{28}H_{14}$, welches Gr. beschreibt, nur ein Gemenge des gesättigten Kohlenwasserstoffes, $C_{28}H_{30}$, mit Phenan-

thren und intermediären Hydrüren zu sein. Das Gleiche scheint zu gelten für die Hydrüre des Toluols, des Xylols etc. Da es hiernach nicht gelang, ein bestimmtes Hydrür des Phenanthrens zu erhalten, so hat Vf. den festen Theil, der sich durch Abkühlung aus dem Rohproducte der Hydrogenation abscheiden liess, der Einwirkung der Wärme unterworfen. Nach einer Erhitzung von 5 Minuten auf Dunkelrothgluth gab das Product bei der Destillation Benzol, Diphenyl und etwas Phenanthren. In diesem Falle ist die Reaction der Synthese des Phenanthrens entgegengesetzt: $C_{24}H_8, C_4H_2 + H_2 = C_{28}H_{12} + C_4H_2$. Das Acetylen, welches hierbei auftritt, verwandelt sich durch Einwirkung der Wärme in Benzol.

Gleichzeitige Bildung von Anthracen und Phenanthren. Durch Erhitzen giebt das flüssige Ditolyl für sich, ebenso wie ein Gemenge von Aethylen und Diphenyl, ein Gemenge von Phenanthren und Anthracen. Doch ist dies nicht der einzige Fall, wo diese beiden Kohlenwasserstoffe zugleich entstehen. Berthelot hatte dem Vf. verschiedene Producte übergeben, welche er bei seiner Untersuchung der pyrogenen Kohlenwasserstoffe erhalten hatte. Vf. konnte darin die beiden genannten Kohlenwasserstoffe nachweisen, erstens in dem Producte der Einwirkung von Styrol auf Benzol, wodurch Berthelot die Synthese des Anthracens ausgeführt hatte, zweitens in dem Producte der Einwirkung von Aethylen auf Benzol. Uebrigens bemerkt er, dass das Anthracen, welches man durch Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorür erhält, und das, welches durch Reduction des Alizarins entsteht, ebenfalls jene braunen Blättchen liefern, was darauf hindeutet, dass hier auch ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren vorliegen mag.

Einwirkung der Wärme auf Benzyltoluol. Das Benzyltoluol ist ein bei 275—280° siedender Kohlenwasserstoff und entspricht der Formel $C_7H_8, C_{12}H_7(C_7H_8.C_{12}H_9) = C_{28}H_{14}$. In der Rothglühhitze verwandelt es sich nach kurzer Zeit und ohne kohligen Absatz in Toluol und Anthracen: $2C_{28}H_{14} = C_{28}H_{10} + 2C_{14}H_8 + H_2$. Das Anthracen giebt indess auch hier mit dem Fritzsche'schen Reagens die braunen Blättchen, obwohl es dem Vf. der geringen Menge des Productes wegen nicht gelang, Phenanthren zu isoliren. Van Dorp hat schon die Transformation des Benzyltoluols in Anthracen ausgeführt, indem er die Dämpfe des ersteren durch eine rothglühende Röhre leitete; der Entstehung von Toluol aber erwähnt er nicht. (C. r. **79**. 121.)

W. Skey, Ueber die Darstellung *einiger Doppelsalze der Anilinbasen und des Indigos mit Metallsalzen.* (Chem. N. **30**. 33.)

T. L. Phipson, Ueber das *Chrysenin*. Dasselbe ist eine feste Base, welche Vf. aus dem rohen Chrysen extrahirt hat. Im reinen Zustande wurde es als ein hellgelber flockiger, stark alkalischer Niederschlag erhalten, von scharfem brennenden Geschmacke, ähnlich wie Piperin; löslich in Alkohol, wird durch das Licht veränderlich und giebt eine Nitroverbindung. Es ist flüchtig und seine Dämpfe reizen die Augen und geben mit Salzsäure dicke Nebel. Die prächtig gelbe Farbe des rohen Chrysens rührt wahrscheinlich von einer Verbindung dieser Base her. (Chem. N. **30**. 69.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

B. Silliman, Ueber *tellurhaltige Mineralien*. (Sill. Amer. Journ. [3] **8**. 25.)

G. W. Hawes, Ueber einen *Feldspath* von Bamle in Norwegen. Zusammen mit dem Kjerulfin (v. Kobell) wurde ein triklinischer Feldspath gefunden. Derselbe tritt als Massengestein auf u. besitzt 2 Spaltflächen unter einem Winkel von 94°. Auf der vollkommensten Spaltfläche zeigt sich eine feine Streifung. Glasglänzend, grauweiss, halb durchscheinend; Härte = 6; spec. Gew. = 2,67. Die Zusammensetzung wurde durch zwei Analysen bestimmt: 66,04—66,05 Kieselsäure, 20,33—20,41 Thonerde, 0,29—0,28 Eisenoxyd, 1,29—1,30 Kalk, 1,11—1,08 Magnesia, 0,21—0,21 Kali, 10,01—9,81 Natron, 0,95—0,96 Glühverlust; Summa 100,23—100,10 Sauerstoffverhältniss für R, R_2O_3, SiO_2 1:2,8:10. Hiernach scheint das Mineral dem Oligoklas nahe zu stehen, wenn es nicht mit demselben identisch ist. (Sill. Amer. Journ. [3] **7**. 579.)

M. F. Lipold, Beschreibung einiger *Quecksilber-Erzvorkommen* in Kärnten u. Krain. (Oesterr. Ztschr. **22**. 289. 302.)

B. Otto, *Geologisch-bergmännische Reisenotizen* aus Russisch-Polen: 1. Geologischer Bau des untersuchten Gebietes; 2. Bergbau und Hüttenbetrieb im Reviere Konskié. (B.- u. Hüttenm.-Z. **33**. 305.)

7. Analytische Chemie.

Strohl, Methode zur *Bestimmung von Mineralsäuren im Essig*. Diese Methode beruht darauf, dass oxals. Kalk in verdünnter Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich ist. Vf. setzt dem zu prüfenden Essig äquivalente Mengen von essigsaurem Ammoniak und Chlorcalcium, beide in Lösung, zu. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass beide sich genau neutralisiren und hinreichend verdünnt sind, um in einem von Mineralsäuren freien Essig nur eine Trübung, aber doch eine deutlich sichtbare, hervorzubringen. Durch eine

Reihe von Proben wurde festgestellt, dass man zur Herstellung der Reagentien am besten 1,5 Aeq. von jedem zu einem Liter löst. Fügt man von jeder dieser Lösungen $^1/_2$ C.-C. zu 50 C.-C. Essig, der frei von Mineralsäuren ist, so entsteht eine schwache, aber deutlich sichtbare Trübung. Vf. hat nun Versuche angestellt, um zu finden, wie viel von den gewöhnlichen, zur Verfälschung benutzten Säuren dazu gehört, um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Es hat sich ergeben, dass, wenn nach mehrmaligem Umschütteln der Niederschlag nicht vollständig verschwindet, der Essig im Liter weniger als 2,85 Grm. Salzsäure oder 4,40 Grm. Salpetersäure oder 1,70 Grm. Schwefelsäure enthält. Verschwindet dagegen die Trübung vollständig, so enthält er mehr von den genannten Säuren als hier angegeben. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20**. 172.)

T. C. Bell, Bestimmung des *Wassers in Paraffinrückständen und Rohparaffinen*. (Chem. N. **30**. 57.)

A. Muentz und **Ramspacher**, *Bestimmung des Tannins* zu industriellen Zwecken. Man presst die zu untersuchende Tanninlösung durch ein Stück frischer Thierhaut, entweder mittels Druck oder Aspiration. Hierbei absorbirt die Haut das Tannin vollständig, während die übrigen Substanzen das thierische Gewebe durchdringen (wovon sich die Vff. überzeugt zu haben versichern). Dampft man nun gleiche Quantitäten filtrirter und nicht filtrirter Lösungen zur Trockne und zieht den Rückstand der letzteren von dem der ersteren ab, so erhält man die Menge des Tannins. Die Vff. geben hierzu einige analytische Belege. (C. r. **79**. 380.)

Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure,

von

H. Kolbe.*

Im Jahre 1860 habe ich in Gemeinschaft mit Lautemann im Verlaufe einer ausführlichen Untersuchung über die Salicylsäure** als Derivat derselben die Salyls. entdeckt und als eine mit der Benzoësäure isomere Säure beschrieben. Später ist die Isomerie dieser beiden Verbindungen von Reichenbach u. Beilstein*** in Zweifel gezogen und die Identität der beiden Säuren nachzuweisen gesucht. Ich habe den von diesen Chemikern beigebrachten Thatsachen mein Ohr nicht verschliessen zu dürfen geglaubt und denselben Gewicht genug beigelegt, um die Richtigkeit der von Lautemann und mir aus unseren Beobachtungen gezogenen Schlüsse eine Zeitlang selbst wieder in Zweifel zu ziehen.****

Bald nachher ist auf Grund der von Kekulé aufgestellten Hypothese über die chemische Constitution des Benzols überhaupt die Möglichkeit der Existenz einer mit der Benzoësäure isomeren anderen Säure bestritten worden, und gegenwärtig steht bei den Anhängern der Kekulé'schen sogenannten Kettentheorie der Glaube an die Unmöglichkeit zweier Benzoësäuren so fest, dass dieselben zugeben, Kekulé's ganze, weit ausgebildete und jetzt von der grossen Mehrzahl der Chemiker angenommene Hypothese von der chemischen Constitution der aromatischen Verbindungen falle zusammen und werde unhaltbar, sobald eine mit der Benzoësäure isomere Säure,

---

*Es wird gewiss manchen Chemikern, welche künftig über Salicylsäure arbeiten wollen, erwünscht sein, sich dieselbe in grossen Mengen fortan leicht beschaffen zu können und zu erfahren, dass Hr. Dr. von Heyden in Dresden dieselbe nach dem von mir beschriebenen neuen Verfahren in seiner Fabrik darstellt und zu billigem Preise verkauft. Als Gegengabe erbitte ich mir das einjähr. Privileg, bis zum Herbste nächsten Jahres die Untersuchungen über Salicylsäure u. Paraoxybenzoësäure, welche ich mit meinen Schülern in Angriff genommen habe und weiter auszudehnen beabsichtige, ungestört und ohne das Dazwischentreten anderer Chemiker fortsetzen zu dürfen. Kolbe.

Ann. Chem. Pharm. **115. 156 ff.

***Ann. Chem. Pharm. **132**. 309 ff.

****Kolbe, Das chemische Laboratorium der Universität Marburg 1865. 174.

welche zu ihr etwa in ähnlicher Beziehung steht, wie die Isobernsteinsäure zur Bernsteinsäure, entdeckt, und wenn die Verschiedenheit unzweifelhaft dargethan wird.

Es ist deshalb im gegenwärtigen Augenblicke die endgültige Entscheidung der Frage, ob die Salylsäure mit der Benzoësäure identisch oder isomer sei, von Wichtigkeit und eventuell von weitgehenden Folgen. Aus diesem Grunde allein schon entschloss ich mich vor beinahe Jahresfrist, meine und Lautemann's frühere Arbeit über die Salicylsäure wieder aufzunehmen. Welches Resultat dabei auch herausspringt, dasselbe behält immer eine Bedeutung. Gelingt es, die Verschiedenheit der Benzoësäure und Salylsäure zu beweisen, so hat das den Umsturz der jetzt herrschenden Ansichten über die Constitution des Benzols, der Benzoësäure und der aromatischen Verbindungen überhaupt zur Folge, erweisen sich aber beide identisch, so ist damit für diejenigen, welche die Richtigkeit der sogenannten Kettentheorie bezweifeln, wenigstens kein Argument verloren.

Ich würde mich dieser voraussichtlich difficilen Aufgabe vielleicht mit weniger Lust unterzogen haben, wenn ich selbst nicht überzeugt wäre von der Existenz oder der Möglichkeit der Existenz zweier isomeren Benzoësäuren in dem Sinne, wie ich mich in einer früheren Abhandlung „über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe"* über die wahrscheinliche Existenz zweier isomeren Phenole ausgesprochen habe. Es kommt hinzu, dass die Thatsachen, welche Reichenbach und Beilstein für die Identität der Benzoësäure und Salylsäure angeführt haben, nach reiflicher Erwägung mir doch nicht mehr so beweisend zu sein scheinen, als ich zuerst vermeinte.

Wenn ich jetzt, beinahe ein Jahr nachdem ich den Entschluss fasste, jene Versuche aufzunehmen, noch nicht im Stande bin, über die Natur der Salylsäure eine Mittheilung zu machen, so ist der Grund davon der, dass ich Anfangs Schwierigkeit hatte, die grosse Menge des dazu nöthigen Materials, nämlich der Salicylsäure, mir ohne zu grosse Kosten zu verschaffen.

Das künstliche Gaultheriaöl, dessen Procentgehalt an salicylsaurem Methyläther sehr schwankend und welches in neuerer Zeit daran entschieden ärmer ist, als früher, ist zu kostbar, um sich damit viele Pfunde von Salicylsäure zu bereiten, und ich war daher darauf bedacht, zu versuchen, ob die früher von Lautemann und mir beschriebene Methode, Salicylsäure künstlich aus Phenol und Kohlensäure unter Mitwirkung des Natriums darzustellen, sich nicht vereinfachen oder vervollkommnen, und damit eine billigere Salicylsäure gewinnen liesse.

Es ist mir in der That gelungen, nach diesem Verfahren erhebliche Mengen Salicylsäure darzustellen und im Vergleich mit den früheren Ergebnissen so viel mehr davon zu erhalten, dass die so dargestellte Salicylsäure bei den gegenwärtigen Preisen des Natriums nicht theurer zu stehen kommt, als die mittels Gaultheriaöl gewonnene Säure.

Bei diesen mannigfach variirten Versuchen nahm ich wiederholt mit Befremden wahr, dass unter gleichen Verhältnissen und bei scheinbar gleichem Operationsgange die Ausbeute an Salicylsäure bald beträchtlich gross, bald gering ausfiel. Ich machte es mir zur Aufgabe, den Grund dieser auffallenden, mir lange Zeit unerklärlichen Wahrnehmung zu erforschen.

Nach monatelangem Suchen ist es mir endlich gelungen, nicht blos den Schlüssel zu diesem Räthsel zu finden, sondern damit zugleich den Faden zu gewinnen, welcher mich zur Auffindung einer ganz neuen, ebenso einfachen als ergiebigen Methode für die Darstellung der Salicylsäure hingeleitet hat.

Beim Auflösen von Natrium in heissem Phenol im trockenen Kohlensäure-

---

* Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die seit 1866 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen, S. 152 ff.

strome entsteht neben salicylsaurem Natron stets mehr oder weniger kohlensaures Natron und Natriumphenol, und ich nahm wahr, dass, je reicher das Gesammtproduct an salicylsaurem Salz ist, es desto weniger von den beiden letzten Verbindungen enthält. Ich machte die weitere Beobachtung, dass ein Product, welches sich besonders reich an Natriumphenol und verhältnissmässig arm an salicylsaurem Natron erwies, als ich es unter stärkerem Erhitzen aufs Neue mit Kohlensäure behandelte, eine auffallend reiche Ausbeute an Salicylsäure lieferte.

Das veranlasste mich, die früher von LAUTEMANN und mir gemachten Versuche, Salicylsäure aus Natriumphenol und Kohlensäure darzustellen, wobei wir damals nur ganz wenig Salicylsäure gewonnen hatten, wieder aufzunehmen, und den Bedingungen nachzugehen, unter denen eben diese Methode erfolgreich sein möchte. Es ist mir nach vielen Versuchen gelungen, diese Bedingungen aufzufinden, und eben diese Methode einerseits so zu vervollkommnen und andererseits so zu vereinfachen, dass man aus Natriumphenol und Kohlensäure ohne Schwierigkeit und mit geringem Kostenaufwande die theoretisch berechnete Menge Salicylsäure gewinnt.

Zu diesem Zwecke habe ich mir einen kleinen Apparat, eine eiserne Retorte, anfertigen lassen, in welcher ich aus jenem Material binnen 12 Stunden mit Leichtigkeit und ohne dass der Verlauf des Processes vieler Aufmerksamkeit bedarf, 8 bis 10 Pfund Salicylsäure bereite.

Ich war bis vor Kurzem der Meinung, dass Natriumphenol bei der Temperatur des Wasserbades durch Koblensäure nicht in salicylsaures Salz übergeführt werde, denn ein früherer Versuch hatte mich gelehrt, dass hierbei die grösste Menge des Phenols als Natriumphenol zurückbleibt, ein Theil Phenol jedoch abdestillirt. Diese letzte Beobachtung hat mich nachträglich deshalb befremdet, weil nicht recht einzusehen ist, woher bei Einwirkung von trockener Kohlensäure auf ganz entwässertes Natriumphenol das eine Wasserstoffatom entnommen wird, welches das freie Phenol mehr enthält als das Natriumphenol. Ich veranlasste deshalb einen meiner Schüler, Herrn BERNHARD MOHR aus Bonn, diese Verhältnisse genauer zu studiren. Derselbe hat folgende Beobachtungen gemacht:

Nachdem er 150 Grm. entwässertes Natriumphenol, erhalten durch Auflösen von Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge und Eindampfen zur völligen Trockne, in einer kleinen mit Vorlage versehenen Retorte unter fortwährendem Einleiten trockner Kohlensäure im Wasserbade, worin das Wasser fortwährend im Sieden erhalten wurde,* 24 Stunden lang erhitzt hatte, waren in die Vorlagen ungefähr 10 Grm. Phenol übergegangen. Der bräunlich gefärbte Retorteninhalt löste sich hernach leicht in Wasser auf; die erhaltene wässrige Lösung schied beim Uebersättigen mit Salzsäure viel Phenol aus unter beträchtlicher Entbindung von Kohlensäure. Nachdem das Phenol aus der mit viel Wasser versetzten Flüssigkeit durch anhaltendes Kochen ausgetrieben, und diese noch heiss durch Filtration von ausgesonderter harziger Substanz getrennt war, krystallisirte beim Erkalten des Filtrates eine reichliche Menge wenig gefärbter Salicylsäure aus.

Die Reaction, wodurch Salicylsäure entsteht, beginnt demnach schon unter 100°; sie vollzieht sich am raschesten und vollständigsten bei circa 170—180°. Die Kohlensäure wird bei dieser Temperatur von dem dieselbe gut ertragenden Natriumphenol so vollständig absorbirt, dass bei nicht zu raschem Gasstrom nichts davon aus dem Retortenhalse austritt.

Das Verfahren zur Darstellung von Salicylsäure, bei welchem ich zuletzt stehen geblieben bin, und wonach ich mir von dieser Säure zu meinen Untersuchungen schon einen halben Centner selbst bereitet habe, ist folgendes:

---

*Im Innern der Retorte, da, wo die Kohlensäure in das Natriumphenol eintrat, zeigte das eingesenkte Thermometer nur 85°.

Man löst in der käuflichen starken, rohen Natronlauge von ermitteltem Natrongehalte so viel krystallisirtes, zuvor geschmolzenes Phenol auf, dass das Natron u. Phenol sich gerade absättigen, dampft dann die Lösung in einem flachen eisernen Gefässe ein und erhitzt die resultirende, zuerst zähe teigige Masse bei gelindem Feuer unter beständigem Durchkrücken derselben, zuletzt unter Zerreiben mit einem schweren Pistill bis zur staubigen Trockne. Dieses trockne Product ist Natrium-Phenol. Dasselbe hat stets eine röthlich gelbe Farbe, wohl Folge partieller Veränderung während des Eindampfens durch den Sauerstoff der Luft, ist sehr hygroskopisch und muss, da ein feuchtes Natriumphenol schlechte Ausbeute an Salicylsäure giebt, noch heiss in verschliessbare Gefässe gebracht und darin bis zur Verwendung, vor feuchter Luft geschützt, aufbewahrt werden. Nimmt man beim Vermischen von Phenol und Natronlauge von dem einen oder anderen mehr als gleiche Moleküle, so hat das Natriumphenol nicht nur ein verschiedenes Ansehen (bei Anwendung von überschüssigem Phenol wird es dunkelbraun), sondern liefert auch viel weniger Salicylsäure.

Das so bereitete trockne Natriumphenol wird, wenn es sich um Darstellung grösserer Mengen handelt, am besten in einer metallenen Retorte mittels Oel-, Metall- oder Luftbad langsam erhitzt. Man beginnt mit dem Einleiten der trocknen Kohlensäure in nicht zu raschem Gasstrome, wenn die Temperatur im Innern des Retorteninhaltes ungefähr 100° erreicht hat. Man lässt die Temperatur langsam höher gehen, bis sie im Verlaufe mehrerer Stunden gegen 180° erreicht hat. Erst nach längerem Einleiten der Kohlensäure fängt Phenol an abzudestilliren, später in reichlicher Menge. Zuletzt steigert man die Temperatur auf 220—250°. Die Operation ist beendet, wenn bei dieser Temperatur unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure kein Phenol übergeht.

Sehr interessant, und ganz anders, als ich erwartete, ist der Verlauf dieses Processes der Salicylsäurebildung. Ich hatte anfänglich vermuthet, es würde ein Mol Kohlensäure sich in ein Mol. Natriumphenol einschieben und es würde so aus diesen beiden Molekülen geradeauf ein Mol. salicylsaures Natron entstehen, im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_5ONa}_{\text{Natriumphenol.}} + COO = \underbrace{C_6H_5OCOONa}_{\text{Salicyls. Natron.}}$$

Allein der Process verläuft anders, worauf schon die Wahrnehmung hinweist, welche ich mir Anfangs nicht erklären konnte, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf hinreichend stark erhitztes Natriumphenol eine reichliche Menge eines schnell krystallisirenden Phenols, und, wovon ich mich später überzeugte, genau die Hälfte des zur Bereitung von Natriumphenol verbrauchten Phenols abdestillirt. Der nach beendeter Reaction, d. h. wenn von dem unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure schliesslich auf 250° erhitzten Retorteninhalte kein Phenol mehr abdestillirt, bleibende Rückstand ist bei gut geleiteter Operation von graulichweisser Farbe, er besteht aus natriumsalicylsaurem Natron, dem sogen. basisch salicylsaurem Natron.

Jener Process verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5ONa\\C_6H_5ONa\end{matrix}\right\}}_{\text{2 Mol. Natrium-phenol.}} + CO_2 = C_6\underbrace{\left\{\begin{matrix}H_4\\COONa\end{matrix}\right\}ONa}_{\text{Natriumsalicylsaures Natron.}} + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol.}}$$

In 2 Mol. Natriumphenol findet also unter Einwirkung der Kohlensäure ein Austausch von Wasserstoff und Natrium in der Weise Statt, dass einerseits Phenol, andererseits Dinatriumphenol resultirt, welches letztere dann mit Kohlens. sofort zu natriumsalicylsaurem Natron sich verbindet.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5ONa\\C_6H_5ONa\end{matrix}\right\}}_{\text{2 Mol. Natrium-phenol.}} = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Na\end{matrix}\right\}ONa}_{\text{Dinatriumphenol.}}$$

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Na\end{matrix}\right\}ONa}_{\text{Dinatriumphenol}} + COO = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COONa\end{matrix}\right\}ONa}_{\text{Natriumsalicyls. Natron.}}$$

Bei dem Einleiten von Kohlens. in das erhitzte Natriumphenol tritt stets eine Temperaturerhöhung ein. — Das gebildete natriumsalicylsaure Natron ist im auffallenden Gegensatze zu dem viel leichter zersetzbaren neutralen salicyls. Salze so beständig, dass es eine Temperatur von 300° verträgt, ohne sich zu zerlegen. Dasselbe ist im Wasser mit dunkelbrauner Farbe sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung gesteht das Ganze zu einem dicken Breie von ausgeschiedener Salicylsäure. Derselben sind bei richtig geleiteter Operation nur Spuren von Phenol beigemischt. Das dicke Magma wird auf einen leinenen Spitzbeutel gebracht u. zuletzt durch Pressen daraus die Mutterlauge möglichst entfernt. Durch Umkrystallisiren oder durch andere Reinigungsmethoden erhält man die Salicylsäure fast rein, doch behält sie immer einen Stich ins Gelbliche. Wenn es sich darum handelt, dieselbe schneeweiss und absolut rein zu bekommen, so ist der beste Weg der, dass man sie nach den bekannten Methoden mit Methylalkohol oder Aethylalkohol äthe-

rificirt, die reinen Aether durch Kochen mit Natronlauge zerlegt und das Natronsalz mit Salzsäure fällt. Es ist kaum nöthig, die gefällte schneeweisse Salicylsäure, wenn sie mit Wasser gut ausgewaschen ist, nochmals umzukrystallisiren, um sie vollends zu reinigen.

Obgleich die Eigenschaften dieser Säure, Krystallform, Schmelzpunkt, Verhalten beim Erhitzen, gegen Eisenchlorid etc. ihre Identität mit der Salicylsäure nicht bezweifeln lassen, theile ich hier doch noch eine Analyse derselben mit.

0,255 Grm. mit Kupferoxyd und nachher im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,102 Grm. H_2O u. 0,570 Grm. CO_2 = 44 p. c. H (ber. 4,3) und 60,8 p. c. C (ber. 60,9).

Es liegt nahe zu vermuthen, dass gleich dem Natriumphenol auch die entsprechenden Phenolverbindungen, welche Kalium, Calcium, Barium enthalten, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome Salicylsäure liefern. Ich habe das vom Calcium- und Bariumphenol bestätigt gefunden, wenn schon die Ausbeute, wohl in Folge der geringeren Stabilität dieser beiden Verbindungen, bedeutend geringer ist, als bei Anwendung von Natriumphenol.

Ich hielt es hiernach für zweifellos, ja für selbstverständlich, dass Kaliumphenol mit Kohlens. ebenfalls Salicyls. geben würde. Um so mehr war ich überrascht, wahrzunehmen, dass, als ich trocknes Kaliumphenol, aus Kalilauge u. Phenol dargestellt, unter Erhitzen der Einwirkung trockner Kohlensäure aussetzte, das Product beim Uebergiessen mit Salzsäure zwar auch eine krystallisirende Verbindung ausschied, dass diese aber nicht Salicylsäure war, oder nur wenig davon beigemengt enthielt, wie ein Blick durch das Mikroskop gleich erkennen lässt. Ich überzeugte mich, dass hier die mit der Salicylsäure isomere *Paraoxybenzoësäure* entstanden war, welche vor 11 Jahren C. Saytzeff und G. Fischer, von einander ganz unabhängig und aus ganz verschiedenen Materialien, im Marburger Laboratorium unter meinen Augen zuerst darstellten. Obschon seit jener Zeit Krystallisationen von Paraoxybenzoësäure mir nicht wieder zu Gesicht gekommen sind, so erinnerte ich mich doch ihrer Krystallform noch deutlich genug, um jenes Product sofort als Paraoxybenzoësäure zu erkennen, welche Vermuthung durch genauere chemische Prüfung und durch die Analyse Bestätigung erhalten hat.

Die kleinen rhombischen Tafeln, in denen die Paraoxybenzoës. aus wässeriger Lösung krystallisirt, enthalten nach Saytzeff's u. Fischer's Beobachtungen 1 Mol. Krystallwasser, welches leicht bei 100° und, wie ich mich überzeugt habe, schnell auch im Exsiccator über Schwefels. fortgeht.

Die Analyse der aus Natriumphenol und Kohlensäure erhaltenen Paraoxybenzoës. hatte folgendes Ergebniss:

2,4705 Grm. lufttrockner Säure verloren bei 100° 0,2895 Grm. = 11,7 p. c. H_2O (ber. 11,5 p. c.)

1,876 Grm. lufttrockner Säure verloren nach 24 stünd. Stehen im Exsiccator über Schwefels. 0,160 Grm. = 11,6 p. c. H_2O (ber. 11,5 p. c.)

0,2875 Grm. entwässerter Säure gaben 0,117 Grm. Wasser und 0,6425 Grm. CO_2 = 4,5 p. c. H (ber. 4,3) und 60,9 p. c. C (ber. 60,9.)

Jene sehr bemerkenswerthe Bildung von Paraoxybenzoës. aus Kaliumphenol liess mich vermuthen, dass das Phenol unter denselben Umständen, wo es mit Natrium und Kohlensäure Salicyls. giebt, bei Behandlung mit Kalium und Kohlensäure Paraoxybenzoës. liefern würde. Der Versuch hat die Vermuthung bestätigt, wie bereits früher (J. pr. Ch. [N. F.] 8. 336; C.-Bl. 1874. 262) mitgetheilt ist. Bei den mehrfach wiederholten Versuchen, Paraoxybenzoës. aus Phenol und Kalium oder aus Kaliumphenol und Kohlens. darzustellen, zeigte sich, dass das Product bald mehr, bald weniger mit Salicylsäure verunreinigt war, ja in einem Falle bestand dasselbe fast ganz aus Salicylsäure. Zwei meiner Schüler, Hr. O. Hartmann aus Würtemberg und Hr. Ihle aus Freiberg in Sachsen haben es übernommen, diese Verhältnisse aufzuklären.

Hr. Hartmann hat das Verhalten des Kaliumphenols, dargestellt durch Eindampfen einer Auflösung von Phenol in der äquivalenten Menge Kalilauge bis zur staubigen Trockne, gegen Kohlensäure studirt, und nach mehreren Versuchen, bei denen die Ausbeute an Paraoxybenzoësäure sehr erheblich variirte, gefunden, dass hierbei nicht allein die Natur des Metalles, sondern wesentlich auch die Temperatur von Einfluss ist. Als Hr. Hartmann in Phenolkalium (90 Grm.), nachdem dasselbe in einer Retorte im Wasserbade längere Zeit erhitzt war, trockne Kohlensäure leitete, und dies gegen 4 Stunden fortgesetzt hatte, waren nur wenige Tropfen Phenol übergegangen. Die im Kohlensäurestrome erkaltete Masse wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst; auf Zusatz von Salzsäure entwickelte sich reichlich Kohlensäure und schied sich zugleich viel Phenol ab. Nachdem der grösste Theil des letzteren durch Kochen der sauren Flüssigkeit verjagt war, liess sich das Vorhandensein von Salicylsäure deutlich erkennen. Doch war die Menge derselben gering. Herr Hartmann hat bei einem anderen Versuche die gleiche Menge Kaliumphenol im Oelbade auf 135° erhitzt, dann Kohlensäure eingeleitet, und die Temperatur so geregelt, dass sie im Inneren der Retorte 145° nicht überstieg.

Nach 5stünd. Einwirkung wurde der wieder erkaltete Retorteninhalt wie zuvor behandelt. Auch diesmal schied sich Phenol, von welchem zuvor gleichfalls wenig abdestillirt war, auf Zusatz von Salzsäure in beträchtlicher Menge aus. Als dasselbe durch anhaltendes Kochen der sauren wässrigen Lösung verjagt war, krystallisirte aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten Salicylsäure in grosser Menge aus. Dieselbe enthielt keine Paraoxybenzoësäure beigemischt. Als endlich Hr. Hartmann die Kohlensäure auf im Oelbade erhitztes Kaliumphenol erst zu dem Zeitpunkte einwirken liess, wo dasselbe bis ins Innere die Temperatur von 170° erlangt hatte, und dann die

Temperatur rasch auf 200—210° steigerte, war nach 4 stünd. Reaction ungefähr die Hälfte des zu dem Phenolkalium verwandten Phenols abdestillirt. Der Retorteninhalt, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, gab wenig Kohlensäure aber noch immer Phenol auf. Nachdem dieses durch Kochen vertrieben war, setzte sich aus der heiss filtrirten Lösung eine reichliche Menge gefärbter Paraoxybenzoësäure ab, die fast absolut frei von Salicylsäure war.*

Ich habe in meiner früheren Notiz über die Entstehung der Paraoxybenzoësäure durch Behandlung von Phenol mit Kalium und Kohlensäure bemerkt, dass man dieselbe auf diesem Wege immer mit Salicylsäure gemengt erhält. und die Vermuthung ausgesprochen, dass die Bildung der letzteren durch einen Natriumgehalt des käuflichen Kaliums veranlasst sein möchte. Die Ergebnisse der eben mitgetheilten Versuche des Hrn. HARTMANN stellen die Frage in ein anderes neues Licht, und machen es wahrscheinlich. dass nicht die geringe Menge des im Kalium vorhandenen Natriums, sondern nicht hinreichend hohe Temperatur bei Einwirkung des Kaliums auf Phenol die Ursache der Salicylsäurebeimengung war. Vermuthlich hatte ich bei meinen ersten Versuchen, deren Einzelheiten mir nicht mehr ganz im Gedächtniss sind, das Phenol für jene Reaction nicht zum vollen Sieden erhitzt.

Hr. IHLE, der es übernommen hat, diesen Zweifel zu heben, erhitzte zunächst Phenol in einer kleinen mit aufrecht stehendem Kühler verbundene Retorte im Wasserbade, und trug unter Einleiten von Kohlensäure bei der 100° nicht ganz erreichenden Temperatur ganz kleine Stücke von Kalium so lange ein, bis die Masse fest wurde. Es wurde dann versucht, überschüssiges Phenol gleichfalls im Wasserbade abzudestilliren, doch gingen nur wenige Tropfen über. Der Retorteninhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, und die klare wenig gefärbte Lösung mit Salzsäure zersetzt. Sie schied dabei sehr viel Phenol ab, enthielt aber keine nachweisbare Menge weder von Salicylsäure noch von Paraoxybenzoësäure. Hr. IHLE hat den nämlichen Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass er die Retorte im Oelbade erhitzte, und das Kalium im Kohlensäurestrome erst dann eintrug, als die Temperatur 130° erreicht hatte. Dieselbe stieg bis zu Ende nicht über 150°. Dieser Versuch lieferte ebenfalls keine Paraoxybenzoësäure, aber neben ziemlich viel Phenol eine erhebliche Menge reiner Salicylsäurekrystalle.

Hierauf trug Hr. Ihle in eine neue Portion Phenol Kalium in kleinen Stücken unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure nicht früher ein, als bis das Phenol sich im vollen Sieden befand Als die Masse fest geworden war und kein Kalium mehr aufnahm, destillirte er das noch beigemengte freie Phenol im Kohlensäurestrome bei ca. 200° ab. Das Product lieferte eine beträchtliche Menge Paraoxybenzoësäure, die sich ganz frei von Salicylsäure erwies.

Durch diese Versuche der Herren HARTMANN und IHLE halte ich es für erwiesen, dass die Entstehung der Paraoxybenzoës. aus Phenol, Kalium u. Kohlens. oder aus Kaliumphenol u. Kohlensäure nicht allein der chemischen Wirkung des Kaliums zuzuschreiben ist, sondern dass zugleich auch die Temperatur, bei welcher die Reaction von Statten geht, auf das Ergebniss influirt.

Nach diesen Erfahrungen war ich sogar einen Augenblick geneigt zu vermuthen, es hänge von der Temperatur allein ab, ob bei Einwirkung von Kohlens. auf ein Metallphenol Salicyls. oder Paraoxybenzoës. entsteht, und man könne vielleicht auch aus Natriumphenol u. Kohlens. Paraoxybenzoësäure gewinnen, wenn man die Reaction nur bei hinreichend hoher Temperatur vor sich gehen lässt. Hr. MOHR hat in dieser Absicht auf 200—220°, und bei einem zweiten Versuche auf 240—280° erhitztes Natriumphenol 4 Std lang im Kohlensäurestrome behandelt, wobei die Hälfte des zur Darstellung des Natriumphenols angewandten Phenols abdestillirte. Der Rückstand war basisch-salicyls. Natron u. hielt keine Spur Paraoxybenzoës. beigemengt. Hieraus erhellt, dass doch nicht allein die Temperaturgrade für die Bildung der Paraoxybenzoës. unter jenen Verhältnissen maassgebend sind.

Um aus einem Gemisch von Salicylsäure und Paraoxysäure letztere rein zu gewinnen, kann man die grössere Menge Salicylsäure durch Vermischen der wässrigen Lösung ihres Kalksalzes mit Kalkmilch in Form von schwer löslichem sogenannten basisch-salicylsauren Kalk entfernen. Vollkommen gelingt die Trennung, wie bereits an der vorhin citirten Stelle angegeben ist, durch Ausziehen des zuvor bei 100° getrockneten Säuregemisches mit siedendem Chloroform, welches die Salicylsäure leicht, von der Paraoxybenzoësäure aber nur wenig aufnimmt.

Auf die wichtige Frage, wie es zu erklären sei, das Phenol in höherer Temperatur mit Kalium Paraoxybenzoësäure, mit Natrium dagegen Salicylsäure erzeugt, lässt sich zwar eine Antwort geben; aber dieselbe fusst vorerst nur auf Vermuthung.

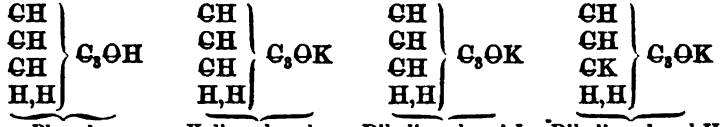
Wenn durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenol oder Kalium-

---

*Bei einem letzten Versuche, wo das mit Kohlensäure behandelte Kaliumphenol auf 220—260° erhitzt war, resultirte weder Salicylsäure noch, wie es scheint, Paraoxybenzoësäure, sondern eine in Wasser leichter lösliche, von beiden verschieden krystallisirende Säure, welche durch Schütteln der Lösung mit Aether sich leicht ausziehen lässt. Hr. HARTMANN wird dieselbe näher untersuchen.

phenol bei 130—140 Salicylsäure entsteht, und wenn der Bildung der letzteren die von Dinatrium-, resp. Dikaliumphenol vorausgeht, so ist anzunehmen, dass es gleiche, im Phenol gleich fungirende Wasserstoffatome sind, welche in den letztgenannten beiden Verbindungen durch das zweite Atom Natrium resp. Kalium substituirt werden. Wenn aber durch Einwirkung der Kohlensäure auf Kaliumphenol, bei 180°, nicht Salicylsäure, sondern Paraoxybenzoësäure resultirt, und wenn auch hier, was sehr wahrscheinlich ist, zuerst Dikaliumphenol entsteht, so lässt eben die unmittelbar folgende Bildung der Paraoxybenzoësäure vermuthen, dass das zweite bei der höheren Temperatur in das Phenol eintretende Kalium ein anderes Wasserstoffatom substituirt, als bei um 40° niederer Temperatur und als bei jeder Temperatur durch Natrium substituirt wird.

Diese Ansicht mag in folgenden Formeln, bezüglich deren ich auf das weiter u. Folgende verweise, eine symbolische Erläuterung finden:



Phenol. Kaliumphenol. Dikaliumphenol I. Dikaliumphenol II.

Ueber die räumliche Lagerung der Elemente in der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, wie auch in der dritten isomeren Verbindung, der Oxybenzoësäure, ein Bild zu entwerfen, überlasse ich den Structurchemikern, welchen ich zudem auf ihrem Wege nicht zu folgen vermag. Ich will aber nicht unterlassen, von meinem Standpunkte aus, d. h. mit Festhalten an der alten Radicaltheorie, eine Ansicht über die chemische Constitution der Säuren auszusprechen, welche sowohl die Bildungsweisen, wie das gesammte chemische Verhalten derselben, wie auch die Isomerie selbst befriedigend erklärt.

Ich glaube mich mit der Mehrzahl der Chemiker im Einverständniss zu befinden, wenn ich das Phenol als ein Oxydhrydat, d. h. als eine Verbindung auffasse, worin das Sauerstoffatom die die Gruppe C_6H_5 und H zusammenfügende Copula bildet, und seine Zusammensetzung durch die Formel C_6H_5OH ausdrücke. Dass das Phenol ungeachtet dieser Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit den Alkoholen die charakteristischen Eigenschaften wenigstens der primären Alkohole nicht besitzt, dass Oxydationsmittel daraus weder ein Aldehyd noch eine Säure erzeugen, welche zu ihm in gleicher Beziehung steht wie die Essigsäure zum Aethylalkohol, erklärt sich leicht aus der ganz verschiedenen Constitution des Phenylradicals und der Radicale der normalen wirklichen Alkohole.

Ich halte bezüglich dieser Frage ganz und gar an den Ansichten fest, welche ich vor 6 Jahren in einem Aufsatze „über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe", der sich in meiner 1872 erschienenen Schrift „Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen" S. 159 ff. findet, über die chemische Constitution des Benzols, Phenols und des Radicals: Phenyl niedergelegt habe, und betrachte auf Grund späterer Erfahrungen die Salicylsäure und die Paraoxybenzoësäure als ein Phenol, in dessen Phenylradical Carboxyl: COOH für je ein Atom Wasserstoff eingetreten ist, welche substituirte Wasserstoffatome aber in beiden nicht die nämlichen sind. Ich drücke diese Vorstellung von der Constitution der beiden Säuren und von der Beziehung derselben zum Phenol als carboxylirte Phenole, durch die Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}OH$ aus, und erkläre mir die Isomerie derselben im Sinne folgender beiden Formeln:

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,COOH\end{matrix}\right\} C_3 . O . H \qquad \left.\begin{matrix}CH\\CH\\C,COOH\\HH\end{matrix}\right\} C_3 . O . H$$

d. h. die eine der beiden Säuren ist Phenol, welches eins der beiden selbständigen Wasserstoffatome des Phenyls durch Carboxyl substituirt enthält, die andere dagegen Phenol, in dessen Phenylradical Carboxyl die Stelle des Wasserstoffes von einem der drei Methine: CH einnimmt.

Dieser Auffassung von der Constitution der Salicylsäure gemäss, betrachte ich das aus Salicylsäureäther und Ammoniak entstandene Salicylamid nach der Formel $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COH_2N\end{matrix}\right\}OH$, und das hieraus mittels wasserfreier Phosphorsäure gebildete sog. Salicylimid nach der Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CN\end{matrix}\right\}OH$ zusammengesetzt, d. h. ersteres als Phenol, in dessen Phenylradical ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe COH_2N substituirt ist, letzteres als cyanirtes Phenol. Hr. Hildebrandt ist in meinem Laboratorium mit der Untersuchung dieser und verwandter Verbindungen von jenem Gesichtspunkte aus beschäftigt.

Die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure haben mit der Malonsäure und Isobernsteinsäure das gemein, dass alle je ein Carboxylatom an Stelle von Wasserstoff innerhalb der Radicale enthalten, jene beiden im Phenyl, die Malonsäure im Methyl, die Isobernsteinsäure im Aethyl; sie theilen sämmtlich die Eigenschaft, beim Erhitzen ein Molekül Kohlensäureanhydrid auszugeben, und in die primären Verbindungen zurückzugehen, die Salicylsäure und Paroxybenzoësäure in Phenol, die Malonsäure in Essigsäure und die Isobernsteinsäure in Propionsäure, wie folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}OH}_{\text{Salicylsäure. Paraoxybenzoësäure.}} = CO_2 + \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol.}}$$

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}H_2\\COOH\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Malonsäure.}} = CO_2 + \underbrace{CH_3COOH}_{\text{Essigsäure.}}$$

$$\underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Isobernsteinsäure.}} = CO_2 + \underbrace{C_2H_5COOH}_{\text{Propionsäure.}}$$

Die dritte isomere Verbindung, die Oxybenzoësäure, welche das Carboxyl nicht wie die beiden anderen im Phenylradical enthält, und deshalb auch viel beständiger ist, dürfte als Ameisensäure aufzufassen sein, welche an Stelle des Wasserstoffatoms Oxyphenyl enthält, wie folgende Formel symbolisch ausdrücken soll:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HO\end{matrix}\right\}COOH = \text{Oxybenzoësäure.}$$

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 40. **Chemisches** 7. October 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure, von H. Kolbe. (Schluss.) — Kleine Mittheil. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Chautard, Untersuchungen über das *Spectrum des Chlorophylls* (vergl. C.-Bl. 1874. 209). Ausführliche Mittheilung, erläutert durch 2 farbige Spectraltafeln. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 5.)

Le Bel und **Henninger**, Ueber einige *Apparate zur fractionirten Destillation*. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 97; C. r. **79**. 480.)

A. Dupré, Ueber ein *Urometer und Azotometer*. Auch Vf. hat sich mit der von Knop eingeführten Methode der Stickstoffbestimmung mittels unterbromigsauren Natrons beschäftigt und wie Magnier und Yvon (C.-Bl. 1874. 346) ebenfalls einen Apparat zu diesem Zwecke construirt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 113.)

2. Allgemeine Chemie.

F. A. Abel, Studien über die Eigenschaften *explosiver Körper*. (Pol. J. **213**. 145.)

C. Marignac, Ueber die gleichzeitige *Diffusion einiger Körper*. (Ann. Chim. Phys. [5] **2**. 546.)

A. R. Leeds, Ueber die *Dissociation gewisser Verbindungen* bei niedrigen Temperaturen. (Chem. N. **29**. 256.)

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution der festen Körper*. (Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. **6**. 622.)

4. Organische Chemie.

D. Pawlow, Ueber *Dimethylisobutylcarbinol* und das daraus entstehende *Heptylen*. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 192; C.-Bl. 1874. 403.)

E. Demole, Ueber die Darstellung des *Glykols*. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 117; C.-Bl. 1874. 356.)

Lorin, Reclamation der Priorität über die Existenz der *Formine* und über die *Aetherification der Ameisensäure* mittels polyatomiger Alkohole. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 52.)

Lorin, Ueber die *Aetherification des Glykols*. Nachdem Vf. die Hauptresultate seiner Untersuchungen über die polyatomigen Alkohole gegeben hat, beginnt er nun mit der Mittheilung der Einzelheiten. Die vorliegende Mittheilung bespricht die Einwirkung der Oxalsäure auf Glykol, verglichen mit der auf Glycerin, ferner das Glykoldiformin und die Einwirkung von ameisens. Kali auf Aethylendibromür und Alkohol, wodurch fast reiner Glykol entsteht, der nur sehr wenig Formine enthält. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 104; C. r. **79**. 387.)

A. Butlerow, Ueber die *Trimethylessigsäure*, verglichen mit der Pivalinsäure. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 355; C.-Bl. 1874. 404.)

O. Wallach, Ueber die Einwirkung von *Cyankalium auf gechlorte Aldehyde (Chloral).* (Ann. Chem. Pharm. **173**. 288; C.-Bl. 1873. 179.)

O. Wallach, Beiträge zur Kenntniss des *Chlorals.* (Ann. Chem. Pharm. **173**. 274; C.-Bl. 1872. 323; 1873. 179.)

H. A. Kullhem, Ueber *Isononylamid* und *Isononylsäure.* Bekanntlich stellt man durch Kochen der Cyanverbindungen fetter Alkohole Säuren dar, welche 1 Atom Kohlenstoff mehr enthalten. Geht man hierbei von einem primären Alkohol aus, so erhält man eine normale Säure. Ist man dagegen von einem secundären Alkohol ausgegangen, so hat man eine mit der normalen isomere Säure. Vf. hat dem entsprechend versucht, vom secundären Octylalkohol oder Caprylalkohol ausgehend eine mit der normalen Nonylsäure isomere Säure darzustellen. Caprylalkohol, aus Ricinusöl dargestellt, wurde in Isooctyljodür und dieses in das Cyanür (Nitril) verwandelt, indem man das Jodür mit ungefähr $^1/_3$ seines Gewichtes Cyankalium u. Alkohol kochte. Das so erhaltene rohe Nitril wurde nun mit alkoholischer Kalilösung 10 Stunden lang gekocht, dann der Alkohol ausgetrieben und der Rückstand durch rasches Abdampfen im offenen Gefässe concentrirt. Dabei sonderte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbes Oel ab, welches bei der Abkühlung zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nachdem diese auf ein Filtrum gebracht worden, wurde die Flüssigkeit mit Zusatz von Wasser noch weiter abgedampft, und als der Alkohol so vollkommen entfernt worden, wurde die stark alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich nur einige wenige Tropfen einer öligen Säure absonderten. Eine Umwandlung des Nitrils in eine Säure unter Entwickelung von Ammoniak hatte mithin nur in sehr geringer Menge stattgefunden; die Hauptmasse des Nitrils war in den oben erwähnten krystallinischen Körper verwandelt worden. Dieser Körper wurde von einer geringen Menge eines gelblichen Oeles von stark narkotischem Geruche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und erschien vollkommen rein als eine sehr schöne seidenglänzende krystallinische Masse. Der Körper ergab sich als stickstoffhaltig u. erwies sich bei der Elementaranalyse als *Isononylamid.* Seine Entstehung aus dem Nitril erfolgte durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser: $C_8H_{17}.CN + H_2O = C_8H_{17}.CONH_2$. Das Isononylamid ist in kaltem Wasser schwer, in warmem aber etwas leichter löslich und bildet beim Abkühlen der gesättigten Lösung aus feinen Schuppen oder Blättern bestehende Krystalle, welche die Mutterlauge überall durchziehen; aus einer mehr verdünnten Lösung krystallisirt es wiederum in Form feiner Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether auf, schmilzt bei 80—81° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt. Auch mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich sehr leicht, denn wenn man eine gesättigte wässerige Lösung bis zur Trockenheit abdampft, so erhält man keinen Rückstand. Bei Berührung mit conc. Chlorwasserstoffsäure wird es in ein farbloses wasserklares Oel verwandelt. In heisser wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyde digerirt, verändert sich das Amid nicht, denn beim Abkühlen krystallisirt es unverändert wieder aus. In derselben Weise mit frisch gefälltem Quecksilberoxyde behandelt, krystallisirt beim Abkühlen eine Substanz, die sich vom Amid unterscheidet. Dieser Körper, *Quecksilberisononylamid*, ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem aber leichter und krystallisirt in feinen, zu Bündeln vereinigten Nadeln. In Alkohol und Aether löst er sich etwas leichter. Er schmilzt bei 117—118°.

Bei einem anderen Versuche wurde das Nitril längere Zeit (ungefähr 30 Stdn.) mit alkoholischem Kali gekocht, und hierbei erhielt man nach geeigneter Behandlung und Zersetzung mit Schwefelsäure eine grössere Menge einer öligen Säure, welche sich nach gehöriger Reinigung als *Isononylsäure* erwies. Dieselbe ist in Wasser so gut wie unlöslich, denn ein Tropfen mit Wasser geschüttelt, verleiht diesem keine merkliche Wirkung auf Lackmuspapier; dagegen ist sie in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie zeigt deutliche saure Reaction auf Lackmuspapier. Spec. Gew. 0,90325 bei 18°, Siedep. 244—246° (corr.) bei 760 Mmtr. Druck; bei —11° nimmt die Säure noch nicht feste Form an. Es wurden dargestellt: das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz, sowie der Aethyläther; letzterer, dargestellt zwischen 210 und 212°, ist ein farbloses wasserklares Oel von einem sehr angenehmen fruchtähnlichen Geruche. Sein spec. Gew. ist 0,86406 bei 17° C. Siedep. bei 213—215° (corr.) und 760 Mmtr. Druck. — Bei Vergleichung dieser Säure mit den Angaben über die Pelargonsäure und die Nonylsäure von Franchimont und Zincke (C.-Bl. 1872. 148) zeigten sich so grosse Verschiedenheiten, dass Vf. kein Bedenken trägt, sie für eine mit diesen isomere Säure anzunehmen, und dass die Verschiedenheiten mithin auf einer verschiedenen Structur beruhen. Wenn nach Schorlemmer die Formel des Caprylalkohols oder Methylhexylcarbinols

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH—CH_2—CH_2—CH_2——CH.OH—CH_3$$

ist, so würde für die Isononylsäure die Formel

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH.CO.OH—CH_3$$

sein. (Ann. Chem. Pharm. 173. 319.)

E. Demole, Ueber aromatische *Hydroxäthylenamine*. (Ann. Chem. Pharm. 173. 123; C.-Bl. 1873. 663; 1874. 326.)

E. Grimaux, Ueber die Verbindungen der *Brenztraubensäure und deren Bromderivate*. Wenn Brenztraubensäure mit Harnstoff auf 100° erhitzt wird, so tritt eine lebhafte Reaction ein, deren Producte je nach den relativen Mengen der beiden Substanzen verschieden sind. Wendet man Brenztraubensäure an, die nach mehreren Rectificationen zwischen 160 und 170° siedet, mischt sie mit ihrem gleichen Gewichte Harnstoff und erwärmt auf 100°, so schmilzt der Harnstoff u. scheint sich in der flüssigen Säure zu lösen: das Ganze wird flüssig und zu gleicher Zeit entweichen reichliche Mengen von Kohlensäure; darauf verdickt sich das Gemenge mehr und mehr und nach 1 oder 2 Stunden erstarrt das Ganze zu einer festen und harten Masse. Man wäscht mit der 50fachen Menge kalten Wassers und reinigt durch wiederholte Krystallisation aus (der 200 bis 250fachen Menge) siedendem Wasser. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich bei der Abkühlung feine Nadeln ab, welche so voluminös sind, dass 4 Grm. eine Schale von 1000 C.-C. Rauminhalt vollkommen füllen. Nach dem Trocknen erscheint diese Verbindung, welche Vf. vorläufig mit A bezeichnet, in weissen Flocken, wie Baumwolle, ausserordentlich leicht u. aus feinen Nadeln bestehend. Die Analyse führt zu der Formel $C_{12}H_{14}N_8O_4$. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern verkohlt unter Entwickelung stechend riechender, an Cyansäure erinnernder Dämpfe, wobei sich ein weisses Sublimat an den Gefässwänden absetzt. Von siedendem Wasser sind zur Lösung ungefähr 250 Thle., von kaltem 1000 Thle. nöthig. Bei langsamer Abkühlung einer siedend heissen Lösung kann man die Krystalle in einer Länge von 1 Cm. erhalten; Alkohol löst nur etwa den sechstausendsten Theil; in Ammoniak-, Kali- u. Natronlauge ist die Verbindung leicht löslich, weniger leicht in Barytwasser; alle Säuren, selbst Kohlens., scheiden sie aus ihren alkalischen Lösungen in Form eines weissen gallertartigen Niederschlages ab. Die alkoholische Lösung, in trockner Luft über Schwefelsäure sich selbst überlassen, verliert ihr Ammoniak vollständig und hinterlässt die Verbindung in unverändertem Zustande. Durch Erhitzen mit Kalilauge oder mit Barytwasser wird sie vollständig zerstört. Mit Säuren verbindet sie sich nicht und zeigt durchaus keinen basischen Charakter. Mit überschüssiger gewöhnlicher Salpetersäure gekocht giebt sie einen gelben krystallinischen Körper von der Formel $C_{12}H_{16}N_8O_{11}$, welcher weiter unten beschrieben werden soll. Metallsalze werden durch die Verbindung nicht gefällt; bei Gegenwart von Ammoniak giebt salpetersaures Silber einen weissen Niederschlag.

Lässt man überschüssigen Harnstoff auf Brenztraubensäure (2 Thle. Harnstoff u. 1 Thl. Säure) einwirken, so entsteht ein anderes Product. Nach Beendigung der Reaction nimmt man die Masse in dem 10fachen Gewichte siedenden Wassers auf; Alles löst sich leicht und bei der Abkühlung scheiden sich krystallinische Blättchen eines Körpers B aus, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_4N_8O_7$ entspricht. Dieser ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Alkalien, aber nicht in Barytwasser. Beim Erwärmen oder durch Kochen mit Alkalien verhält er sich wie der Körper A. Mit siedender Salpetersäure behandelt entsteht dieselbe Verbindung wie aus A.

Wendet man endlich auf 2 Thle. Brenzweinsäure 1 Thl. Harnstoff an, so ist das Resultat wiederum ein anderes. Der weisse Körper, welcher entsteht, löst sich noch nicht in wahrnehmbarer Menge in 1000 Thln. siedenden Wassers. Er bildet ein weisses, amorphes, in Alkalien lösliches Pulver, welches durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, aus den letzteren abgeschieden wird und sich von den Körpern A und B dadurch unterscheidet, dass es mit Salpetersäure nicht den oben erwähnten gelben Körper giebt. Die Formel hat noch nicht genau festgestellt werden können. Aus einer Analyse ergiebt sich indess, dass der Körper reicher an Kohlenstoff ist, als die beiden vorhergehenden.

Was den mehrfach erwähnten gelben Körper betrifft, der durch Einwirkung von siedender Salpetersäure auf A u. B entsteht, so erhält man ihn, wenn man das Product der Reaction bis zur Syrupsdicke eindampft, dann mit kaltem Wasser wäscht und aus siedendem Wasser auskrystallisiren lässt. Er bildet rhomboidale Blättchen von hellgelber Farbe, welche ganz das Ansehen wie Pikrinsäure haben. Der Geschmack ist süss. Die Formel ist, wie erwähnt, $C_{12}H_{16}N_8O_{11}$. Der Körper löst sich ungefähr in seinem 25fachen Gewichte siedenden Wassers und in der gleichen Menge siedenden Alkohols. Er schmilzt noch nicht bei 200°; bei höherer Temperatur erleidet er Zersetzung. Es ist keine Nitroverbindung, denn seine Lösungen werden durch Kochen mit Zinkpulver nur entfärbt. Er reagirt sauer, löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe, zersetzt in der Siedehitze den kohlensauren Kalk und giebt ein lösliches gelbes Kalksalz; mit ammoniakalischem salpeters. Silber giebt er einen gallertartigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag, dessen Formel auf Grund zweier Bestimmungen $C_{12}H_{14}Ng_2N_6O_{11}$ zu sein scheint. Essigsaures Blei wird gelb gefällt. Die haupt-

sächlichste Reaction dieses gelben Körpers ist die, dass er sich, mit Kali gekocht, unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt und eine Lösung giebt, die nach Zusatz von Essigsäure mit Kalksalz einen reichlichen weissen Niederschlag giebt.

Wenn man *Tibrombrenztraubensäure* mit ihrem gleichen Gewichte Harnstoff einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so tritt ebenfalls eine lebhafte Reaction ein; die mit Wasser gewaschene Masse bildet ein weisses Pulver, welches man aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren kann; in diesem Zustande erscheint es dann in Form nadelförmiger Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_8Br_6N_8O_6$ entspricht. Dieser Körper schmilzt bei 180° unter Zersetzung, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, wenig aber in der Kälte, schmeckt scharf und sein Staub reizt stark zum Niesen; er fällt ammoniakalisches salpeters. Silber, aber der Niederschlag ist mit Bromsilber gemischt; bei Siedehitze bildet sich Bromsilber, während gleichzeitig Silber reducirt wird. Mit Salpetersäure behandelt giebt er einen weissen. sauren bromhaltigen Körper, welcher mit Kalilauge erhitzt Oxalsäure liefert.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Brenztraubensäure mit dem Harnstoffe Verbindungen giebt, welche nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften der Reihe nahestehen, welche die Harnsäure, das Sarkin und das Xanthin enthält. Wie diese geben die Brenztraubensäure-Harnstoffverbindungen bei der Oxydation Oxalsäureverbindungen des Harnstoffes, welche dem Oxalylharnstoffe nachstehen. (C. r. **79**. 526.)

A. Ladenburg, Ueber neue *Siliciumverbindungen*. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 143; C.-Bl. 1873. 164. 505. 659; 1874. 312.)

J. Riban, Ueber das *Tetraterebenthen*, ein festes Polymeres des Terpentinöles. Das Terebenthen giebt bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein flüssiges Polymeres, das Colophen, welches Ditereben oder vielleicht Diterebenthen zu sein scheint. Vf. hat schon vor einigen Jahren der energisch polymerisirenden Wirkungen des Antimonchlorürs auf das Terebenthen gedacht. Durch dieses Metall ist es ihm jetzt gelungen, aus dem Terebenthen einen festen Kohlenwasserstoff von derselben procentigen Zusammensetzung darzustellen, dessen Formel aber das Vierfache von der des Terebenthens ist. Man lässt Antimonchlorür vorsichtig auf das Terebenthen einwirken, indem man es in kleinen Mengen zusetzt. Man hat dafür zu sorgen, dass die Temperatur nicht über 50° steigt. Nach einer gewissen Zeit bringen neue Mengen des Chlorürs keine wahrnehmbare Erwärmung hervor, u. in diesem Augenblicke unterbricht man die Operation. Die dickliche Masse ist ein Gemenge von unverändertem Terebenthen, Diterebenthen, Tetraterebenthen, Antimonchlorür u. -oxychlorür, letzteres entstanden aus dem hygroskopischen Wasser; man setzt ein grosses Volumen absoluten Alkohols hinzu, welcher nur das Tetraterebenthen und das Oxychlorür ungelöst lässt. Durch wiederholtes Schütteln mit kaltem und zuletzt mit heissem absoluten Alkohol eliminirt man die flüssigen Producte. Der feste Rückstand wird dann in Aether gelöst und filtrirt, wobei das Oxychlorür auf dem Filter zurückbleibt. Der Aether wird abdestillirt und der dann bleibende Rückstand 1 Stunde lang bei 240° erhalten; zuerst geht hierbei eine ölige Flüssigkeit u. dann Spuren von Colophen über, welche der Einwirkung des Lösungsmittel entgangen waren; der Rückstand ist das Tetraterebenthen, $C_{40}H_{64}$, ein fester amorpher, brüchiger, schwach citronengelber, vollkommen durchscheinender Körper von muscheligem Bruche, welcher sich zu einem weissen Pulver zerdrücken lässt, ähnlich wie Colophonium, mit dem er übrigens äusserlich grosse Aehnlichkeit hat. Durch Reiben wird er elektrisch, ist fast unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum und Terpentinöl, welche ihn nach dem Verdunsten als einen farblosen Firniss hinterlassen. Dieser letztere Umstand, verbunden mit der Leichtigkeit und Billigkeit seiner Herstellung lässt eine nutzbare Verwendung des Körpers möglich erscheinen. Das Tetraterebenthen dreht die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha]j = +20°$, also umgekehrt wie der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, aus dem es entstanden; spec. Gew. = 0,977. Gegen 100° wird es teigig, so dass eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes unmöglich ist; bei 350° ist es noch nicht flüchtig und destillirt erst bei einer Temperatur, die nahezu der Rothglühhitze gleichkommt, wobei Kohlenwasserstoffe von derselben Zusammensetzung, doch von geringerer Condensation entstehen. Die Formel hat Vf. durch die Verbindungen mit Chlor-, resp. Bromwasserstoff festgestellt. In ätherischer Lösung nämlich absorbirt das Terebenthen Chlor-, resp. Bromwasserstoffgas und nach dem Abdunsten des Aethers erhält man brüchige, leicht zerreibliche Massen von der Zusammensetzung $C_{40}H_{64}$, 2HCl u. $C_{40}H_{64}$, 2HBr. Ferner absorbirt das trockne pulverförmige Tetraterebenthen auch direct trocknes Chlorwasserstoffgas und giebt damit eine Verbindung $C_{40}H_{64}$, HCl. Im Zustande feiner Zertheilung der Luft ausgesetzt, am besten bei einer Temperatur von 40°, oxydirt es sich und zeigt nach mehreren Monaten eine Gewichtszunahme bis zu 12 p. c. Die hierbei entstandene Verbindung ist nicht sauer und löst sich auch nicht in Alkalien. Bei höherer Temperatur entstehen, wie schon oben erwähnt, Kohlenwasserstoffe von geringerer Condensation, doch diese können, wie der Versuch ergeben hat, verbunden sein mit Kohlenwasserstoffen anderer Art, die bei der Ueberhitzung entstanden sind. Man erhält die besten Resultate, wenn man bei hoher Temperatur im Vacuum destillirt und das Destillat fractionirt. Auf

diese Weise wurden nachgewiesen: der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, siedend bei 176°, ferner Colophen, $C_{20}H_{32}$, sowie dickflüssige Producte, welche über 360° sieden, wahrscheinlich Metaterebenthen (Berthelot) und Triterebenthen. Diese Spaltungsproducte sind in Alkohol löslich. In Bezug auf diese letzten Punkte erinnert Vf. an ein ähnliches Verhalten gewisser Harze, welche meist polymere Gemenge der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ sind und sich in Alkohol nicht lösen, aber durch Erhitzen auf 350—400° löslich werden, z. B. Copal und Bernstein. Wahrscheinlich finden hier ähnliche Depolymerisirungen Statt, wie beim Tetraterebenthen.

Schliesslich giebt Vf. noch an, dass Terpentinöl mit dem Antimonchlorür eine charakteristische rothe Färbung annimmt, wodurch es möglich wird, Spuren desselben nachzuweisen. Andere Kohlenwasserstoffe geben mit demselben Reagens verschiedenartige Färbungen, welche für einige derselben ebenfalls charakteristisch sind. (C. r. **79**. 389.)

A. Faust und **H. Müller**, Ueber *Metachlorphenol und dessen Nitroderivate*. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 303; C.-Bl. 1872. 758.)

J. G. Kramers, Ueber *Metachlorphenol* u. die daraus entstehenden *Monosulphosäuren: γ-* und *δ-Chlorphenolsulphosäure*, sowie deren Salze. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 331.)

A. Faust, Berichtigung früherer Angaben über *Chlornitrophenole*. Parachlormetanitrophenolbarium krystallisirt nicht mit 2, sondern mit 4 Mol. Wasser: das früher (Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. **7**. 192) analysirte Salz wird verwittert gewesen sein. — Metanitrodichlorphenolkalium krystallisirt mitunter auch mit 1 Mol. Wasser. — Von den früher beschriebenen Chlornitrophenolen existiren nicht: 1. das Chlordinitrophenol, 103° Schmelzp., von Griess (C.-Bl. 1859. 587). Armstrong hat es an einem von Griess erhaltenen Präparate als nicht reines Metachlordinitrophenol, 111° Schmelzp., erkannt (Ztschr. Chem. 1871. 679). 2. und 3. das von Petersen (Ann. Chem. Pharm. **157**. 154) beschriebene Chlordinitrophenol, 69° Schmelzp., und das von Petersen und Bähr-Predari (a. a. O. 163) beschriebene Dichlornitrophenol, 106° Schmelzp. Ersteres war unreines Parachlordinitrophenol, 81° Schmelzp., letzteres unreines Metanitrodichlorphenol, 122° Schmelzp. (Ber. Chem. Ges. **6**. 369.) 4. Hat es dem Vf. nie gelingen wollen, das von Petersen und Bähr-Predari (a. a. O. 161) beschriebene Dinitrochlorphenol von 114° Schmelzp. zu finden. Er muss deshalb auch an dessen Existenz zweifeln. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 317.)

E. Neison und **J. Bayne**, Ueber die *Ipomansäure*. (J. Chem. Soc. [2] **12**. 729.)

G. S. Johnson, Ueber *Albuminverbindungen* mit Säuren. (J. Chem. Soc. [2] **12**. 734; C.-Bl. 1874. 568.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Dumas, Untersuchungen über die *Alkoholgährung*. Ausführliche Mittheilung. (Ann Chim. Phys. [5] **3**. 57; C.-Bl. 1872. 567.)

E. Duclaux, Untersuchungen über den *Wein*: Ueber die Farbstoffe des Weines. (Forts.) (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 108.)

E. Filhol, Notiz über das *Chlorophyll*. (C. r. **79**. 612.)

V. Paschutin, Einige Versuche über *Fäulniss* und *Fäulnissorganismen*. Den Einfluss verschiedener Gase auf die Entwickelung der Fäulnissorganismen untersuchte Vf. an Stücken und Aufgüssen von Muskeln vom Frosche, welche, wie Vorversuche gelehrt hatten, weniger leicht faulen und zerfallen, als Organe, die während des Lebens viel in Berührung mit Luft sind (Zunge, Lunge, Darm) und dabei eine sehr charakteristische Structur besitzen. Ein erbsengrosses Stück wurde zuerst in eine geglühte, an beiden Enden fein ausgezogene Glasröhre von mindestens 70 C.-C. Inhalt gebracht, mit etwas destillirtem Wasser befeuchtet, das Gas ½—1 Stunde durchgeleitet und die Röhre ohne Zutritt von Luft zugeschmolzen. In a. geglühter, b. nicht geglühter atmosphärischer Luft und in c. reinem Sauerstoffe waren die Veränderungen die gleichen, nur traten sie bei a. am langsamsten, bei b. am schnellsten ein. Bei geeigneter Temperatur nach wenigen Tagen schon, sonst nach Wochen, wird der Muskel blass, dann braun, die Ränder stumpfen sich ab, das Wasser trübt sich immer mehr, bis das Ganze nur eine trübe braune Flüssigkeit ist, welche beim Oeffnen stinkt, alkalisch reagirt und mit Säuren Kohlensäure entwickelt. Tyrosin ist nicht nachweisbar. Zahlreiche Mikrococcen und Bakterien, sowie Spuren ursprünglichen Gewebes sind noch erkennbar. In Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxydul und Leuchtgas zeigte selbst nach 9—10 Monaten sich nur die gleich im Beginne eintretende Farbenveränderung, sonst aber keine Veränderung, nur dass kleine weisse Klümpchen bis zur Hirsekorngrösse den Muskel in verschiedener Menge bedeckten und zwar in allen Gasen ausser OO und einigen Proben mit N und N_2O; sie bestehen aus Tyrosin. Beim Oeffnen zeigt sich gar kein, oder nur schwacher Geruch, verschieden von jenem Fäulnissgestanke, die umgebende Flüssigkeit ist sauer, enthält zuweilen Tyrosin, aber niemals Organismen, mikroskopisch sind die Muskelfasern von etwas trüberem Aussehen, in der Längsrichtung zerfallen, sonst aber unverändert und entwickeln auch kein H_2S. In Gemengen der genannten Gase mit O traten die Veränderungen ganz so ein, wie in atmosphärischer Luft, nur die Mischung mit OO_2

vergrösserte die Fäulniss. Muskeln, welche jenen Gasen 9 Monate ausgesetzt gewesen waren, faulten nachher fast ebenso schnell, wie frische Muskeln, namentlich wenn sie von der umgebenden Flüssigkeit abgespült waren, denn es schien in 2 Versuchen mit Stickoxyd und Leuchtgas, dass jene Flüssigkeit die Fäulniss hemmte. Bei Muskelaufgüssen bildet sich bekanntlich auf der Oberfläche ein dünnes Häutchen, welches vorzugsweise Mikrococcen und Bakterien enthält, weil diese den Sauerstoff der Luft brauchen; bei Entziehung des O (durch Pyrogallussäure) bildeten sich jene Häutchen kaum oder gar nicht, ebenso wenig, wenn die oben erwähnten Gase durch die Infuse längere Zeit hindurchgeleitet und unter Luftabschluss mit ihnen in Berührung gelassen wurden. (Nur bei N_2O war die Entscheidung wegen der Schaumbildung zweifelhaft). Versuche, in welchen in verschiedener Anordnung Muskelinfus mit verschieden grossen Mengen atmosphärischer Luft in Berührung war, ergaben, dass die meisten (Fäulniss-) Veränderungen von dem Zutritte des O abhängig waren, so die Farbenveränderung, der Geruch, welcher nach einiger Zeit wieder verschwindet und die alkalische Reaction. Tyrosin entstand auch hier nur bei Abwesenheit von O; Schwefelwasserstoff ebenfalls, welches bei den Muskelstücken nicht aufgetreten war, wohl weil diese weniger mit der Luft in Berührung gekommen waren. Die Bildung dieser beiden als Fäulnissproducte angegebenen Körper findet also unabhängig von den Organismen Statt, ebenso sind diese nach dem Vf. nicht betheiligt bei dem späteren Verschwinden des S_2H, sowie der Farbenveränderung, weil, wo SH_2 und Farbstoff noch da sind, beim Schütteln mit O momentan dasselbe Verschwinden beobachtet wird. (Virch. Arch. **59**. 490; Med. C.-Bl. 1874. 698.)

R. Böhm, Beiträge zur Kenntniss der *physiologischen Wirkungen der arsenigen Säure*. (Med. C.-Bl. 1874. 669.)

H. Heubach, Einwirkungen des *Chinins auf das Nervensystem*. (Med. C.-Bl. 1874. 673.)

C. David, Ueber die *physiologische Wirkung des Apomorphins*. (C. r. **79**. 537.)

R. Böhm und **A. Knie**, Ueber die *physiologischen Wirkungen der Blausäure* und den angeblichen Antagonismus von *Blausäure und Atropin*. (Med. C.-Bl. 1874. 701.)

M. M. P. Muir, Ueber neuseeländisches *Kaurigummi*. (J. Chem. Soc. [2] **12**. 733; C.-Bl. 1874. 588.)

J. Biel, Untersuchungen über den *Kumys* und den *Stoffwechsel während der Kumyscur*. (Wien 1874.)

Ch. Méne, Analyse verschiedener *Rindfleischsorten*, wie solche in der Halle zu Paris zum Verkaufe kommen. (C. r. **79**. 396. 529.)

P. Fliche und **L. Grandeau**, Ueber den *Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Bodens auf das Wachsthum des Kastanienbaumes*. (Ann. Chim. Phys. [5] **2**. 354.)

Th. Schlösing, Untersuchungen über die *Ackererde*. (Ann. Chim. Phys. [5] **2**. 514.)

8. Technische Chemie.

Pirckhey, Ueber verschiedene, in Italien übliche Processe zur *Gewinnung des Schwefels aus seinen Erzen*. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 343.)

D. Hill, Notizen über den *Sodaprocess*. (Chem. N. **30**. 34.)

P. Tunner, Die *Gussstahl-Production und Verwendung* in Oesterreich. Vortrag, gehalten in der Ausschussitzung des montanistischen Vereines für Steiermark. (Oesterr. Ztschr. **22**. 299.)

Tellier, Ueber die Fabrication des *Methyläthers*. Das Verfahren, wie es in den Handbüchern der Chemie beschrieben ist, giebt keine guten Resultate. Es ist zunächst wichtig, dass man die Mischung von Schwefelsäure und Holzgeist in einem Gefässe mit weiter Mündung, wie eine Schale oder Schüssel, macht. Man bringt zuerst die Schwefelsäure in dieselbe und fügt dann den Holzgeist nach und nach hinzu, indem man beständig umrührt. Ohne diese Vorsichtsmaassregel könnte eine Explosion eintreten, was dem Vf. einmal passirt ist und wobei er, indem ihm 2 Kilogrm. der Mischung ins Gesicht geschleudert wurden, fast blind geworden wäre. Das Feuer darf nicht zu stark sein; da die Reaction in einem gewissen Zeitpunkte sehr lebhaft wird, so wäre die Operation sonst schwer zu mässigen u. die Mischung könnte übersteigen. Die Temperatur darf 125—128° C. nicht überschreiten; man muss also ein Thermometer in der Retorte anbringen, damit man das Feuer zu rechter Zeit unter derselben wegnehmen könne. Ueber 130° hinaus findet eine Zersetzung des Holzgeistes, Abscheidung von Kohle und Bildung von schwefliger Säure und Kohlensäure Statt, während die Entwickelung von Methyläther fast ganz aufhört. Die vorstehenden Angaben beziehen sich auf die Darstellung des Methyläthers im Kleinen. Für die Darstellung desselben im Grossen sind noch besondere Anordnungen nöthig. Vf. beschreibt nun einen hierzu geeigneten Apparat. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20**. 438; Pol. C.-Bl. **28**. 909.)

Ad. Ott, Ueber die *Darstellung von künstlichem Alizarin im Grossen*. Dieser Process besteht bekanntlich in einer Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon, darauffolgender Behandlung des letzteren mit Schwefelsäure zur Darstellung einer Disulphoverbindung und Schmelzen des Natronsalzes derselben mit Natronhydrat, wobei Alizarin entsteht. — *Der-*

stellung des Anthrachinons. Zur Umwandlung des Anthracens in Anthrachinon bedient man sich fast allgemein eines Gemisches von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure; einige Fabrikanten aber wenden auch Salpetersäure an, namentlich gegen das Ende der Operation. Das Anthracen wird mit dem Dichromate innig gemischt und die verdünnte Schwefelsäure allmälig hinzugesetzt. Diese Operation wird in mit Blei ausgefütterten Gefässen unter Mitwirkung von Dampf ausgeführt. Durch Zusatz von Essigsäure zur Mischung erfolgt die Reaction mit einem geringeren Verluste als ohne dieselbe. Doch ist dies nur dann vortheilhaft, wenn die Essigsäure billig zu beschaffen ist. Bei Versuchen im Kleinen hat Vf. folgendes Verfahren angewendet. 1 Thl Anthracen wurde mit $2^1/_2$ Thln. Kaliumdichromat gemischt und hierzu 4 Thle. Holzessig gesetzt. Nachdem das Ganze einige Zeit lang erhitzt war, fügte man 6 Thle. Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, allmälig hinzu und erhitzte im Wasserbade, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Die Ausbeute war fast die theoretische. Nienhaus in Zürich hat dem Vf. folgendes vortheilhafte Verfahren mitgetheilt: 100 Thle. Anthracen wurden mit 25 Thln. Kaliumdichromat und 12 Thln. Salpetersäure von 1,05 spec. Gew. gemischt. Hierdurch entstand eine schmierige Masse, welche nach Zusatz von rauchender Salpetersäure körnig wurde, wie bei der Darstellung des Anthrachinons auf gewöhnlichem Wege. Auf Zusatz von Schwefelsäure entwickelte diese Masse Salpetersäuredämpfe. Das aus dem käuflichen Anthracen dargestellte Anthrachinon verlangt noch eine Reinigung. Zu diesem Ende wird das Rohproduct bei 70° in conc. Schwefelsäure gelöst und so lange mit derselben in Berührung gelassen, bis die Entwickelung von schwefliger Säure beginnt. Die Operation führt man in gusseisernen Kesseln aus. Hierauf setzt man Wasser zu, wäscht, presst aus und trocknet bei einer Temperatur von 50°. Dieses gereinigte Product bildet ein grünlichgraues unfühlbares Pulver. — *Darstellung des Alizarins.* Um das Anthrachinon in Anthrachinondisulphosäure, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$, umzuwandeln, erhitzt man 1 Thl. des ersteren mit 4 bis 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 270—290°. Hierbei muss man so rasch wie möglich verfahren, da anderen Falles reichliche Mengen von Phtalsäure entstehen. Im Grossen ist diese Operation in etwa 2 Stunden vollendet. Man bedient sich dazu gusseiserner Gefässe. Da bei der hohen Temperatur beträchtliche Mengen von Anthrachinon sublimiren, so verbindet man das Gefäss durch Röhren mit einer hölzernen Kammer, in der sich alles sonst verloren gehende Anthrachinon absetzt.

Man hat behauptet, dass durch Zusatz von 1 bis 2 p. c. Salpetersäure die Sublimation des Anthracens vermieden werden könne, doch hat Vf. dies nicht bestätigt gefunden. Das Endproduct der Reaction bildet eine schwarze pechähnliche und nach dem Erkalten feste Masse. Diese wird mit grossen Mengen Wasser erschöpft, die Flüssigkeit filtrirt und das hellgelblich gefärbte Filtrat mit Kali gesättigt, wodurch ein Kalksalz der Anthrachinondisulphosäure in Lösung geht, während schwefelsaurer Kalk niedergeschlagen wird. Die filtrirte Lösung, welche eine bräunliche Farbe besitzt, wird mit kohlens. Natron zersetzt, wodurch bei gelindem Erwärmen kohlens. Kalk im körnigen Zustande abgeschieden wird. Die durch Absetzen geklärte Lösung zeigt eine Färbung ähnlich wie eine Abkochung von Campecheholz. Sie wird durch einen Heber abgezogen, bis auf 20° B. eingedampft und dann der Abkühlung überlassen. Was sich hierbei absetzt, liefert Alizarin mit Blaustich und die Flüssigkeit solches mit Gelbstich. Die Fabrikanten sind der Ansicht, dass jenes ein Dilsulpho-, dieses ein Monosulphosalz sei; allein es ist wahrscheinlicher, dass die gelbliche Färbung von einer besonderen gelblich gefärbten Substanz herrührt. Um das Sulphosalz in Alizarin umzuwandeln, behandelt man seine Lösung mit Natronnitrat, wobei folgende Reaction eintritt: $C_{14}H_6O_2(SO_3Na)_2 + 2NaOH = C_{16}H_6O_2(HO)_2 + 2(Na_2SO_3)$. Auch diese Operation wird in gusseisernen Kesseln bei einer Temperatur zwischen 170 u. 200° u. unter beständigem Rühren ausgeführt. Die Erhitzung geschieht im Oelbade. Das feste Natronhydrat setzt man nach und nach hinzu. Bei zu hoher Temperatur kann leicht eine Rückbildung eines Theiles des Disulphosalzes in Anthrachinon oder selbst in Anthracen eingetreten. Was die Dauer der Operation anlangt, so hängt dieselbe von der Menge des in Angriff genommenen Materiales und von anderen Bedingungen ab, doch scheint sie immer mindestens einige Tage zu beanspruchen. Wenn die blaue Farbe der geschmolzenen Masse in Violetblau übergeht, so nimmt man von Zeit eine Probe, löst dieselbe in Wasser und fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu. Entsteht hierbei ein reichlicher flockiger Niederschlag, so ist dies ein Zeichen, dass die Operation beinahe oder ganz vollendet ist. Man wiederholt das Probenehmen dann in kurzen Zeiträumen. Nach Vollendung des Processes wird das Product in Wasser gelöst, die Lösung in hölzerne Gefässe gebracht und das Alizarin durch Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen und mittels einer Filterpresse ausgepresst. (Chem. N. **30**, 113.)

M. C. Lea, Ueber ein verbessertes *Trockenverfahren.* (Phot. Arch. **15**. 151.)

P. E. Liesegang, Die *Lampertypie*, ein neu erfundenes Vergrösserungsverfahren, welches fast ohne Anwendung von Retouche lebensgrosse Portraits liefert. (Phot. Arch. **15**. 145.)

R. Wagner bemerkt, dass das *neue Klebmittel*, welches J. Hess (C.-Bl. 1874. 47) empfiehlt, von ihm bereits im Jahre 1856 als Leim in die Nürnberger Industrie eingeführt worden ist, und verweist auf seinen Jahresbericht 1856. 376.

Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure,

von

H. Kolbe.

(Schluss.)

Wenn es gelingt, die Oxybenzoësäure aus Phenol und Kohlensäure auf ähnlichem Wege darzustellen, wie daraus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure entstehen, so wird natürlich der Process anders verlaufen, und zwar so, dass an Stelle des Wasserstoffatoms im Phenyl, welches jedesmal substituirt wird, nicht ein Atom Carboxyl, sondern die im Phenol noch enthaltene Gruppe OH tritt, während das Carboxyl mit diesem Oxyphenyl sich zu Oxyphenylkohlensäure oder Oxyphenylameisensäure, wie man die Oxybenzoësäure auch nennen kann, vereinigt.

Nachdem ich mich durch Versuche davon überzeugt habe, dass Magnesium und Aluminium im Kohlensäurestrom auf heisses Phenol gar nicht einwirken, werde ich demnächst noch prüfen, ob Thalliumphenol und Lithiumphenol, durch Vermischen der Oxydhydrate mit Phenol und Eindampfen erhalten, mit Kohlensäure etwa Oxybenzoësäure liefern.

Es hat mich lange keine Wahrnehmung so überrascht wie jene, dass Natriumphenol bei 170—200° mit Kohlensäure Salicylsäure, dagegen Kaliumphenol damit Paraoxybenzoësäure erzeugt,* während man meist gewöhnt ist, die Kali- und Natronverbindungen als ebenbürtig zu betrachten. Jenes verschiedene Verhalten erinnert, worauf Herr Prof. Benecke in Marburg mich aufmerksam machte, als wir uns über diesen Gegenstand unlängst unterhielten, an die gänzlich verschiedenen Functionen, welche Kali und Natron im thierischen Organismus wie auch für die Ernährung der Pflanzen haben. In dieser Richtung bietet sich dem Chemiker noch ein weites gewiss ergiebiges Feld zu neuen Forschungen dar.

Die speciellen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salicylsäure sind sorgfältig studirt und im Allgemeinen gut bekannt, weniger oder eigentlich fast noch gar nicht die physiologischen Wirkungen derselben untersucht. Die einzige in dieser Richtung bekannt gewordene Thatsache ist die vor einer Reihe von Jahren von Bertagnini mitgetheilte Beobachtung, dass Salicylsäure, in grösseren Dosen (6 Grm. in zwei Tagen) gegeben, Ohrensausen bewirkt, und dass sie beim Durchgange durch den Körper zum Theil in Salicylursäure übergeht, während ein anderer Theil sich unverändert in dem Urin vorfindet. — Nach Versuchen, welche im hiesigen Hospital angestellt werden, ist die Salicylsäure, wenn davon 0,3 Grm. innerlich genommen sind, schon nach zwei Stunden und noch nach 20 Stunden im Harne nachweisbar.

Die Erfahrung, dass die Salicylsäure sich aus Carbolsäure und Kohlensäure leicht zusammensetzen lässt, und die bekannte Eigenschaft derselben, sich beim Erhitzen über den Siedepunkt in Carbolsäure und Kohlensäure zu spalten, liessen mich vermuthen, dass sie ähnlich der Carbolsäure Gährungs- und Fäulnissprocesse aufhält oder ganz verhindert, und dass sie überhaupt antiseptisch wirkt.

---

*Ebenfalls verschieden, aber in einem anderen Sinne, verhalten sich Kalium und Natrium gegen das bei 191° siedende Isokresol, welches eben in meinem Laboratorium studirt wird.

In dieser Richtung, theils von mir selbst, theils vom Prof. THIERSCH hierselbst angestellte Versuche haben zu merkwürdigen Ergebnissen geführt, durch welche meine Vermuthung von den antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure eine überraschende Bestätigung erfahren hat. Ich beschränke mich darauf, über jene Versuche hier kurz zu referiren.

Um zu sehen, ob die Salicylsäure die Wirkung verschiedener Fermente zu vernichten oder aufzuhalten im Stande sei, habe ich zunächst Amygdalin in Wasser aufgelöst, dieser Lösung eine kleine Menge Salicylsäure beigemischt und nach gehörigem Durchmischen eine Emulsion von süssen Mandeln hinzugefügt. Nach Verlauf einer Viertelstunde, wo eine andere Mischung von Mandelemulsion und Amygdalin, die keine Salicylsäure beigemengt enthielt, längst stark nach Bittermandelöl roch, war bei jener Salicylsäure haltigen Mischung nicht der mindeste Geruch nach Bittermandelöl wahrzunehmen.

Ist der Zusatz von Salylsäure sehr gering, so kommt der Bittermandelölgeruch nach einigen Stunden zum Vorschein; ist aber die Menge von Salicylsäure etwas beträchtlicher, jedoch immer noch minimal, so ist selbst nach 24 Stunden kein Geruch entstanden.

Senfmehl, welches mit lauwarmem Wasser nach wenigen Augenblicken einen starken Geruch nach Senföl erzeugt, giebt mit Wasser eine geruchlose Mischung, wenn demselben zuvor ganz wenig Salicylsäure beigemischt war.

Wird eine Lösung von Traubenzucker mit wenig Salicylsäure (höchstens ein Tausendstel) vermischt, so übt Hefe hernach keine Wirkung mehr darauf aus, und bereits in Gährung begriffene Zuckerlösung hört auf zu gähren, wenn man kleine Mengen Salicylsäure hinzufügt.

Dr. VON MEYER, mit welchem ich diese Versuche zusammen ausführe, hat darüber Folgendes notirt. Vier Glasgefässe, deren jedes mehr als ein Liter Zuckerlösung enthielt, wurden mehrere Tage und Nächte nach einander constant auf der Gährungstemperatur erhalten. Der Zuckerlösung in den Gefässen a und b wurde keine Salicylsäure beigemischt, sondern nur Hefe. Im Gefässe c war vor dem Eintragen der Hefe die Gährungsflüssigkeit mit 0,18 Grm. u. in d mit 1 Grm. Salicylsäre versetzt.

Der Inhalt der Gefässe a und b gerieth gleich am ersten Tage in volle Gährung, der von c gleichfalls, aber in schwächerem Grade. In d war keine Spur von Gasentwickelung wahrnehmbar, die Flüssigkeit klärte sich darin allmälig vollständig. Die der Zuckerlösung in c zugefügte Menge (0,18 Grm.) Salicylsäure war also zu gering, um die Gährung zu verhindern. Es wurden derselben deshalb am dritten Tage noch 0,2 Grm. Salicylsäure hinzugefügt, wornach die Gährung vollständig aufhörte.

Am fünften Tage war die Gährung in den Gefässen a und b (welche von vorn herein gar keine Salicylsäure erhalten hatten) schwach, ging jedoch noch fort. Es wurden der Mischung in b jetzt 0,4 Grm. Salicylsäure zugefügt. Dies hatte zur Folge, dass am sechsten Tage die Flüssigkeit in b zwar noch trübe, aber ohne Pilzdecke war, während auf der Flüssigkeit in a eine solche in üppigster Weise vegetirte.

Wir setzen jene und ähnliche Versuche fort, und prüfen zunächst, welchen Einfluss die Salicylsäure auf den Verlauf der Milchsäure- und Buttersäuregährung übt, und ob, wie zu vermuthen ist, die Salicylsäure auch die Wirkung der Diastase auf Stärkelösung aufhebt.

Von hellem Leipziger Biere vorzüglicher Qualität wurden in mehreren weiten Bechergläsern, hernach mit Papier lose bedeckt, je 1000 Grm. vertheilt, und 14 Tage lang bei einer zwischen 20 und 24° schwankenden Temperatur hingestellt. Jene Menge Bier wurde im einen Gefässe mit 0,2 Grm., im zweiten mit 0,4 Grm., im dritten mit 0,6 Grm., im vierten mit 0,8 Grm., im fünften mit 1 Grm. pulveriger Salicylsäure versetzt und durchmengt. In einem anderen Glase blieb das Bier unvermischt. Dieses letztere fing schon am dritten Tage an zu verderben und sich mit

einer Pilzdecke zu überziehen. Im Gefässe mit 0,2 Grm. Salicylsäure begann die Pilzvegetation am vierten Tage, in dem Bier mit 0,4 Grm. Salicylsäure am sechsten Tage, mit 0,6 Grm. am zehnten Tage. Die 1000 Grm. Bier, welchen 0,8 u. 1,0 Grm. Salicylsäure zugesetzt war, zeigten selbst nach 14 Tagen noch keine Pilzbildung. Selbstverständlich war das Bier in den offenen Gefässen sauer geworden. Weniger als ein Tausendstel Salicylsäure, dem Biere beigemischt, genügt also, dasselbe vor dem Verderben durch Pilzbildung lange Zeit zu schützen.

Es schien uns wichtig, zu wissen, ob die mit der Salicylsäure isomere Paraoxybenzoësäure und Oxybenzëosäure gleichfalls antiseptisch wirken. Zu diesem Zwecke wurden 1000 Grm. frisches Bier in weiten Bechergläsern mit 0,2 Grm., 0,6 Grm. und 1 Grm. Paraoxybenzoësäure, und gleichzeitig dieselben Mengen Bier mit den gleichen Mengen Oxybenzoësäure vermischt. Eine gleiche Quantität Bier ohne jeglichen Zusatz wurde daneben gestellt. In allen Gefässen war das Bier am dritten Tage mit einer gleich beträchtlichen Pilzdecke bekleidet, ein Beweis, dass jene beiden Säuren die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure nicht besitzen. — Ich hatte mich schon früher davon überzeugt, dass die Paraoxybenzoësäure die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin nicht aufhebt.

Wir haben sodann noch durch einen Versuch festgestellt, dass frische reine Kuhmilch, mit 0,04 p. c. Salicylsäure vermischt und bei einer Temperatur von 18° in einem offenen Gefässe stehen gelassen, 36 Stunden später gerinnt, als die daneben gestellte gleiche Menge Milch, die keine Salicylsäure enthielt. Zusatz von etwas mehr Salicylsäure verzögert das Gerinnen noch länger. Die Milch bleibt wohlschmeckend; die kleine Beimengung von Salicylsäure ist durch den Geschmack durchaus nicht wahrzunehmen.

Frisch gelassener Harn wurde in zwei Theile getheilt und in gesonderten Gefässen mehrere Tage hingestellt, nachdem der einen Hälfte wenig Salicylsäure zugesetzt war. Dieser Harn war am dritten Tage noch klar und frei von Ammoniakgeruch, während die unvermengte Probe längst in Fäulniss übergegangen war und starken Geruch verbreitete.

Frisches Fleisch, mit Salicylsäure eingerieben, hält sich an der Luft wochenlang, ohne zu faulen. Ich habe eben eine grössere Menge frisches Ochsen- und Hammelfleisch, mit Salicylsäure präparirt, in einem bedeckten Topfe fest zusammengelegt, um dasselbe zunächst nach Ablauf eines Monates auf seine Brauchbarkeit in der Küche und auf seinen Geschmack zu prüfen. Die Salicylsäure lässt sich vor dem Gebrauche durch Abwaschen grösstentheils wieder entfernen. Der zurückbleibende Antheil Salicylsäure wird, da sie einen nicht unangenehmen schwach süsslichen Geschmack besitzt, hernach schwerlich durch den Geschmack wahrgenommen werden können.

Wenn diese Versuche ein günstiges Resultat geben, so verspricht die Salicylsäure ein Mittel zu werden, welches es ermöglicht, dass ein Theil der Fleischmengen, welche jetzt in Fray-Bentos auf Liebig'schen Fleischextract verarbeitet werden, in Fässer gepackt aus Südamerika zu geringem Kostenpreis in wohl erhaltenem und schmackhaftem Zustande mit geringen Kosten zugeführt wird.

Noch sei hier bemerkt, dass ich im Monat März und April frisch gelegte Hühnereier in eine wässrige Lösung von Salicylsäure, welche von letzterer noch einen Theil suspendirt enthielt, eingelegt, und darin etwa eine Stunde habe liegen lassen; nachdem sie an der Luft wieder trocken geworden waren, sind sie in einer mit Häcksel gefüllten Kiste aufbewahrt. In eine zweite Kiste wurde jedesmal an demselben Tage ein ebenfalls frisches Ei, ohne mit Salicylsäure imprägnirt zu sein, eingelegt. Nach Ablauf von 6, 9 und 12 Monaten wird sich herausstellen, ob die mit Salicylsäure

behandelten Eier noch geniessbar sind, vielleicht gar noch wie frische Eier schmecken. Ich werde das Ergebniss dieser Versuche seiner Zeit veröffentlichen.*

Ueber die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure und speciell über die Verwendung derselben für chirurgische Zwecke hat Prof. Thiersch in der chirurgischen Abtheilung des hiesigen Hospitals angefangen, Versuche anzustellen, welche bemerkenswerthe Resultate gegeben haben, worüber er mir am 7. Mai folgende Notiz hat zukommen lassen:

„Auf noch nicht gereinigten Quetschwunden und auf schorfende Krebsflächen als Pulver für sich oder mit Stärkemehl vermischt, aufgestreut, zerstört die Salicylsäure für längere Zeit die Fäulnissgerüche, ohne nennenswerthe entzündliche Erscheinungen hervorzurufen.

In Lösungen von 1 Thl. Salicylsäure, 3 Thln. phosphorsaurem Natron und 50 Thln. Wasser begünstigt sie die Ueberhäutung von Granulationsflächen.

Ueber ihre Wirkung bei frischen Wunden liegen bis jetzt folgende Thatsachen vor: Während der Operation wurde die Wunde unter einem Sprühnebel von Salicylsäure (1 : 300) gehalten. Der Verband der Wunde bestand 1. in Wundwatte, mit Salicylsäure im krystallisirten Zustande imprägnirt. Die Watte wird mit Salicylsäure in Wasser (1 : 300) genetzt, ebenso die Mullbinde, mit welcher die Watte festgehalten wird. Hinterher fortwährende Beträufelung des Verbandes mit Salicylsäurelösung (1 : 300), etwa 8 Tropfen in der Minute.

Nach einer am 27. April vorgenommenen Oberschenkelamputation hatte Patient bei jener Behandlung keine Schmerzen, keine Geschwulst, kein Fieber. Die erste Erneuerung des Verbandes fand am sechsten Tage statt. Die Wunde war bis auf einige kleine Stellen geschlossen. Das während dieser 6 Tage unter dem Verbande zurückgehaltene Wundsecret war geruchlos.

Mit gleich günstigem Ergebniss wurde am 4. Mai eine Amputation des Oberarmes und am 5. Mai Resection des Oberarmes ausgeführt. Wenn Salicylsäure mit Wunden in Berührung ist, so tritt sie alsbald in grosser Menge im Harne auf.

Die bisherigen Erfahrungen berechtigen zu der Hoffnung, dass die Salicylsäure die guten Wirkungen ohne die unangenehmen der Carbolsäure hat."

Ausführlichere Berichte über die Verwendung der Salicylsäure bei chirurgischen Fällen wird Prof. Thiersch demnächst in einer medicinischen Zeitschrift veröffentlichen. Die bemerkenswerthe Eigenschaft der Salicylsäure, die Pilzbildung zu verhindern und die Fermente unwirksam, unschädlich zu machen, lässt mich vermuthen, dass sie für gewisse Krankheiten auch in den Arzneischatz Aufnahme finden wird. Es ist gewiss der Mühe werth zu versuchen, welche Wirkungen kleinere oder grössere Dosen von Salicylsäure, bei den ersten Anzeichen ausbrechender Cholera dem Patienten innerlich gegeben, oder injicirt, oder durch Klystiere applicirt, auf den Verlauf der Krankheit ausüben. (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 10. 89; vom Vf. als Separatabdruck eingesandt.)

---

*Ich habe so eben (im Juli), am 100. Tage nach dem Einlegen der Eier, eine erste vorläufige Probe angestellt, nämlich drei derselben von gleichem Datum auf ihre Güte untersucht. Das eine, welches ganz frisch, ohne mit Salicylsäure in Berührung gekommen zu sein, direct in die Kiste mit Häcksel gebracht war, roch beim Oeffnen faulig, das Eiweiss hatte eine grünliche Farbe. Die beiden anderen Eier, welche Ende März 1 Std. lang in Salicylsäurewasser gelegen hatten, besassen noch ganz den Geschmack frischer Eier. — Selbstverständlich halte ich diese eine Probe noch nicht für entscheidend. Ich werde nach 2 Monaten mit dann beinahe 1/2 Jahr alten Eiern den Versuch wiederholen.

Kleine Mittheilungen.

Die Raffinirung und Entsilberung des Bleies durch Wasserdampf. Ueber diesen metallurgischen Process, welcher bekanntlich eine Vervollkommnung des Pattinsonirens ist, enthalten die „Annales des Mines, 2me livraison de 1873" einen interessanten Aufsatz, in welchem sich die Ergebnisse einer Campagne mit 5398 Tonnen spanischem Werkblei verzeichnet finden, wovon das Wichtigste in Folgendem mitgetheilt werden soll.

Die Wirkung des Wasserdampfes, heisst es im Eingange jener Relation, ist im Wesentlichen eine mechanische. Die chemische Einwirkung, wenn sie auch nur schwach sein kann, insofern es sich dabei um solche Metalle handelt, welche den Dampf bei einer Temperatur von etwa 330°, bei der man arbeitet, nicht zerlegen (Blei, Kupfer, Silber, Antimon), macht sich dennoch bemerkbar, indem das Blei in dieser Operation eine Reinigung erfährt, unabhängig von derjenigen, welche es während der Schmelzung in dunkler Rothgluth erleidet, die der Krystallisation vorausgeht. Man kann selbst für mittelmässig harte Bleie jede vorläufige Raffinirung ersparen; nur die sehr harten Bleie müssen einer solchen Raffinirung unterworfen werden.

Wollte man keinerlei chemische Einwirkung des Wasserdampfes statuiren, so könnte man die Reinheit des Kaufbleies, zu der man ohne vorhergehende Raffinirung gelangt, lediglich der Reihe partieller Raffinirungen zuschreiben, denen das Blei durch vielfach wiederholte Umschmelzungen bei dunkler Rothgluth ausgesetzt ist. Aber eine Thatsache, welche geeignet ist, dem Wasserdampfe eine thätige Rolle bei der Raffinirung zuzuschreiben, liegt in dem Umstande, dass die Oxyde, welche sich bilden, im Anfange der Operation gelb und erdig, gegen das Ende hin schwarz und stark kupferig werden, eine Erscheinung, welche bei dem gewöhnlichen Pattinsoniren nicht bemerkt wird. Auf diese Weise findet sich das Blei gegen das Ende einer jeden Operation seines Kupfergehaltes beraubt, während der Dampf noch in der Flüssigkeit brodelt, in welcher zugleich mit dem Silber das Kupfer, Antimon nnd Arsen concentrirt sind.

Was das Antimon betrifft, so zeigt es keine ähnliche Erscheinung und wird nach und nach ausgeschieden durch die oxydirende Einwirkung der äusseren Luft während der verschiedenen Umschmelzungen, denen man das Blei unterwirft. Man hat selbst bemerkt, dass die weicheren Sorten von Werkblei eine grössere Menge Oxyde geben als die härteren, namentlich die antimonhaltigen, was den Beweis liefert, dass das Antimon in Gegenwart von Blei sich zuerst oxydirt und das letztere theilweise vor der Oxydation schützt.

Möge man nun die Wirkung des Wasserdampfes bei der Raffinirung erklären wie man wolle, so viel steht fest, dass dieselbe entschieden stattfindet und sehr wirksam ist; es ist eine Thatsache, dass die durch diesen neuen Process erhaltenen Handelsbleie vollkommen weich sind; ihr Silbergehalt wechselt von 1,2 bis 2 Grm. in Maximo in 100 Kilogrm. Der Silbergehalt des Reichbleies, welches zum Treiben kommt, stellt sich auf 1600 bis 2000 Grm. in 100 Kilogrm., je nach der Natur und dem Gehalte der verarbeiteten Werkbleie. Wenn auch diese Silbergehalte in einigen Pattinsonhütten erreicht werden, so glauben wir, dass dies nur durch eine grössere Zahl von Operationen möglich war. Der hohe Gehalt des Reichbleies ist nicht ohne Einfluss auf den Gesammtkostenbetrag der Entsilberung, den wir später mittheilen werden. Die Vortheile des neuen Processes sind folgende:

Verminderung und, für die spanischen Bleie, völlige Ersparniss der Kosten einer vorgängigen Reinigung.

Geringere Oxydation des Bleies und in Folge dessen geringere Kosten und Verluste bei der Reduction.

Man erzeugt nur 200—220 Kilogrm. Oxyde anstatt 400—550 beim Pattinsoniren auf die Tonne verarbeiteten Bleies.

Ersparniss an Zeit und an Arbeitslohn; diese wird erreicht nicht allein durch die grössere Schnelligkeit der Arbeit (man krystallisirt in kürzerer Zeit als beim Pattinsoniren, im Verhältnisse von 13 bis 16 gegen 9 bis 10) und durch Verminderung des Personales, sondern auch durch schnellere Anreicherung auf der einen und Gehaltsverminderung auf der anderen Seite.

Ein Krystallisations- und Entsilberungs-Apparat für 15 bis 16 Tonnen kostet 14,000 Frcs., nämlich:

an Gusseisen (2 Kessel und verschiedene Platten)	
13331 Kilogrm. à 35 Frcs. pro 100 Kilogrm.	4500 Frcs.
Eisen und Mauerwerk	3000 „
Dampfkrahn nebst Zubehör	3500 „
Dampfgenerator, Röhren etc.	3000 „
	14,000 Frcs.

Ein grosser Kessel (15 bis 16 Tonnen haltend) für die Krystallisation ist 7 Monate lang im Gebrauche und wiegt 2200 Kilogrm.

Ein kleiner Kessel (9 bis 10 Tonnen haltend und 1000 Kilogrm. schwer) für die Einschmelzung bleibt $1^1/_2$ Monate in Gebrauch. Im Ganzen werden jährl. bei einem Apparate höchstens 2 grosse u. 8 kleine Kessel verbraucht.

Mit einem Apparate können in 24 Stunden aus Werkblei von 123 Grm. Silbergehalt per 100 Kilogrm. 6—7 Tonnen Kaufblei erzeugt werden. Die Spannung des Wasserdampfes ist 3 bis $3^1/_2$ Atmosphären.

Folgendes sind die Gestehungskosten per Tonne verarbeitetes Werkblei, abgeleitet aus einer Campagne mit 5398 Tonnen, von 123 Grm. Silber in 100 Kilogrm.

	Arbeitslöhne Frcs.	Brennstoff Frcs.	Eisen und Gusseisen Frcs.	Unterhaltung Frcs.	Total Frcs.
Krystallisations-Apparat	7,45	6,95	1,64	0,81	16,85
Reinigung	0,25	0,54	—	0,14	0,93
Abtreiben	1,63	1,56	—	0,21	3,40
Reduction der Oxyde	1,36	2,75	—	0,53	4,64
Total	10,69	11,80	1,64	1,69	25,82

Bleiverlust: 2,10 p. c.
Silberverlust: 1,50 p. c.

Dagegen betrugen die Kosten beim Pattinsoniren per Tonne Werkblei von 134 Grm. Silbergehalt, 46,54 Frcs.; der Bleiverlust 3 p. c. und der Silberverlust 1,5 p. c. (Oesterr. Ztschr. **22**. 48.)

Ueber sogen. Gold- und Violetbronze (wolframs. Wolframoxyd-Alkali, von H. Schnitzler. In der Fabrik von Th. Schuchardt in Görlitz wurde dem Vf. Gelegenheit, solche Bronze darzustellen. Bisher wurden dieselben mittels Zinn u. dem geschmolzenen sauren Wolframsäuresalze dargestellt, mit einer sehr geringen Ausbeute. Vf. erreichte die Darstellung in grösseren Mengen dadurch, dass er die Menge der Wolframs. so sehr erhöhte, dass das gepulverte, bei stärkerer Hitze in einem Tiegel geschmolzene Gemenge in eine Porcellanröhre gebracht, bei schwachem Holzkohlenfeuer höchstens zusammensinterte. Die Reduction erfolgte dann mittels Leuchtgases in einigen Stunden. Die Ausbeute war bedeutend bei leicht zu treffendem mässigen Feuer. Die Goldbronze ist nach genügender mehrmaliger Reinigung mit heisser Salpetersäure zur Oxydation überschüssigen Wolframoxydes und mit Natronlauge ein im Sonnenlichte prachtvoll goldgelbes gleichmässiges Pulver. Bei stärkerer Hitze erhält die Farbe einen Stich ins Carmoisinrothe (vielleicht durch einen geringen Gehalt von Kali bedingt). Die Violetbronze (Kali-Verbindung) erfordert etwas grössere Hitze. (Pol. J. **211**. 484.)

Die Erkennung der Steinkohlentheerfarbstoffe, von H. Goldschmidt. Die aus dem Steinkohlentheer dargestellten Farben erhalten im Handel gewöhnlich eine solche Menge Namen, dass es dem Consumenten schwer wird zu erkennen, was für einen Körper er vor sich hat. Es ist jedoch nicht schwer, ein jedes Product seinem Ursprunge nach zu bestimmen.

Die im Handel am häufigsten vorkommenden rothen Theerfarben sind das Fuchsin, das Safranin und das rothe Corallin. Diese drei Körper lassen sich sehr leicht durch ihr Verhalten gegen eine Säure unterscheiden. Die wässrige Lösung des Fuchsins wird nämlich dadurch gelb gefärbt, die des Saffranins blauviolet und aus der Corallinlösung wird ein orangegelber Körper niedergeschlagen.

Von violetten Farbstoffen kommen im Handel drei Arten vor, das Phenylviolet, das Jodviolet und das Methylviolet. Die beiden ersten Arten kommen theils nur in Weingeist löslich, theils auch wasserlöslich vor, das Methylviolet dagegen ist immer wasserlöslich. Wenn man einen violetten Farbstoff erkennen will, so löse man eine Probe in Weingeist auf u. versetze mit Ammoniak. Wird die Lösung roth, so war der Farbstoff Phenylviolet, wird sie vollständig entfärbt, Jod- oder Methylviolet. Um zu erkennen, welches von beiden man vor sich hat, löse man etwas davon in Wasser und versetze mit Ammoniak. Jodviolet wird dadurch entfärbt und giebt eine klare Lösung, Methylviolet wird dagegen unter Trübung farblos.

Im Handel kommen gegenwärtig nur zwei blaue Theerfarben vor, das Anilinblau und das Alkaliblau. Letzteres ist immer wasserlöslich, während das Anilinblau in einer wasserlöslichen und in einer nur in Weingeist löslichen Modification vorkommt. Die zwei Farbstoffe lassen sich sehr leicht dadurch unterscheiden, dass Anilinblau immer eine blaue Lösung giebt, während die Lösung des Alkaliblau farblos ist und erst durch Zusatz einer Säure blau wird.

Von grünen Anilinfarben findet man im Handel am häufigsten das Aldehydgrün, das Jodgrün mit Pikrinsäure. Bei der Untersuchung einer grünen Farbe gehe man folgendermassen vor. Man untersucht, ob der Körper in Wasser leicht löslich ist. Löst er sich, so ist er Jodgrün. Im entgegengesetzten Falle löst man ihn in Weingeist und versetzt mit einer Lösung von Cyankalium. Wird die Lösung farblos, so hat man es mit Aldehydgrün, wird sie dagegen braun, mit pikrinsaurem

Jodgrün zu thun. Die gebräuchlichsten gelben Farbstoffe sind die Pikrinsäure, ihre Salze und das Naphthalingelb: alle diese Körper sind in Wasser löslich. Bei der Prüfung eines gelben Farbstoffes gehe man so vor, dass man zuerst eine Probe in Wasser auflöst, mit einer Cyankaliumlösung versetzt und dann erhitzt. Wird die Flüssigkeit rothbraun, so war Pikrinsäure oder eines ihrer Salze vorhanden, wird sie dagegen nur etwas dunkler, so war Naphtalingelb da. Tritt der erste Fall ein, so muss man dann noch weiter untersuchen, ob man es mit reiner Pikrinsäure zu thun hatte oder mit einem ihrer Salze. Zu diesem Zwecke übergiesse man eine Probe mit Benzin und erhitze. Löst sich der Körper darin, so ist er Pikrinsäure, wenn nicht, ein pikrinsaures Salz. Die gewöhnlichsten orangegelben Steinkohlentheerfarbstoffe sind das gelbe Corallin, die Salze des Chrysanilins und Chrysotoluidins u. das Victoriaorange, sowie ein Gemenge von Naphtalingelb und Fuchsin, welches ebenfalls unter dem Namen Anilinorange vorkommt. Bei der Untersuchung eines orangegelben Farbstoffes verfährt man wie folgt: man übergiesst eine Probe mit Ammoniak; löst sie sich darin mit rother Farbe, so hat man entweder Corallin oder eine Chrysanilinverbindung vor sich. Um diese zu unterscheiden, löst man etwas der fraglichen Substans in Weingeist und giebt zur Lösung Zink u. verdünnte Schwefelsäure. Wird die Flüssigkeit entfärbt, so war der Körper Corallin, behält sie aber die Farbe, so war es eine Chrysanilinverbindung. Tritt durch Ammoniak keine rothe Färbung ein, so muss man die Farbe in Wasser auflösen und mit einer Säure versetzen; entsteht dadurch keine Veränderung, so hat man es mit einer Chrysotoluidinverbindung zu thun, entsteht aber ein Niederschlag, mit Victoriaorange oder der Mischung. Man nehme zur Unterscheidung dieser Stoffe etwas der wässerigen Lösung und versetze diese mit Cyankaliumlösung. Wird nach dem Erhitzen die Flüssigkeit braun, so hat man Victoriaorange vor sich, wird die Farbe nur wenig verändert, das Gemenge von Naphtalingelb mit Fuchsin.

Die wichtigsten braunen Theerfarben sind das Anilinbraun, das Marron, das Grenat, und 2 Arten Phenylbraun, nämlich das aus Carbolsäure und das aus Phenylendiamin dargestellte. Man versuche bei einer Untersuchung erst, ob die Substanz in Wasser löslich ist; wenn nicht, so versetze man die Lösung mit Salzsäure; wird sie dadurch gelb gefärbt, so hat man Marron vor sich. Bringt die Säure keine Veränderung hervor, so versetze man etwas von der Lösung mit Ammoniak; bewirkt dieser eine Niederschlag, so ist die fragliche Substanz Anilinbraun oder das aus Phenylendiamin bereitete Phenylbraun, bleibt er wirkungslos, so ist sie Grenat (isopurpursaures Kali). Phenylbrau und Anilinbraun sind dadurch zu unterscheiden, dass letzteres mit Cyankalium einen Niederschlag giebt, während Phenylbraun durch dieses Reagens nicht verändert wird. (Muster-Ztg. 23. 68.)

Technische Notizen.

Ueber die Darstellung künstlicher Brennmaterialien, insbesondere über die Holzkohlen-Briquettes, von Weber. In der Märzversammlung 1873 des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, hielt der Genannte einen Vortrag über die Darstellung künstlicher Brennmaterialien, insbesondere über die in neuerer Zeit vielfach verwendeten Holzkohlen-Briquettes. Derselbe führte zunächst aus, dass für viele technische Zwecke die Brennstoffe, wie sie die Natur unmittelbar darbietet, nicht geeignet seien, dass umfangreiche Industriezweige auf der Präparation der Heizmaterialien basiren, dass einzelne dieser Proceduren bereits seit langer Zeit ausgeführt werden. Nach Plinius haben schon die Griechen und Römer den Process der Holzverkohlung und die an Brennstoff reicheren Kohlen für metallurgische Zwecke benutzt. Es ist vielfach, indessen ohne Erfolg, versucht worden, den Brennwerth der Braunkohlen und des Torfes durch Verkohlung zu erhöhen; dagegen hat man technisch günstige Erfolge durch Comprimiren dieser Stoffe erzielt. Grosse Dimensionen hat die Fabrication von Steinkohlencoaks und von Steinkohlenbriquettes angenommen, und das von dem ursprünglichen Brennstoffe wohl am meisten abweichende Brennmaterial, das Generatorgas, gewinnt immer mehr Bedeutung u. erweist sich für viele Zwecke als ein vorzüglicher Heizstoff. Auch die staubförmigen feinpulverigen Brennmaterialien finden bei metallurgischen Arbeiten jetzt vielfach Eingang. Die Brennstoffe weichen wesentlich von einander hinsichtlich ihrer Entzündlichkeit und der Fähigkeit, leicht fortzubrennen ab, und oft wird hierdurch die Wahl des Brennmateriales für einen bestimmten Zweck bedingt. In vielen Fällen liegt das Bedürfniss vor, einen Brennstoff zu besitzen, welcher möglichst leicht, wenn auch langsam, fortbrennt und selbst bei einem beschränkten Luftzuge nicht verlischt. Diesen Bedingungen genügen die natürlichen Brennstoffe nicht, auch nicht die lediglich verkohlten oder pulverisirten Rohstoffe. Für diesen Zweck wird ein Präparat hergestellt, bestehend aus einer an sich leicht brennbaren, vorher in Pulverform gebrachten Kohle und aus sauerstoffabgebenden Zusätzen, durch deren Mitwirkung die Entzündlichkeit ersterer erhöht, das Fortbrennen derselben erleichtert wird. Derartige Fabrikate haben sich für viele Zwecke als sehr nützlich erwiesen und der auf ihre Bereitung basirende Industriezweig hat in letzterer Zeit an Umfang erheblich gewonnen. Die wesentlichen Bestandtheile dieser Präparate sind pulverisirte Kohle, namentlich Holzkohle, Salpeter und ein Bindemittel. Nach einem belgischen Patente aus dem J. 1864 fabricirte Vuitton derartige Brennstoffe durch Pressung eines feuchten Gemisches von pulverisirter Holzkohle, Steinkohle mit Zusatz von Salpeter und Kleister. Gedge empfiehlt die Verwendung dieses Heizmateriales für kleine Wärm-

öfen, z. B. in Wagen, in Werkstätten zum Anwärmen von Leim, zum Erhitzen der Buchbinderstempel, zum Warmhalten von Wasser, auch zum directen Erhitzen der Platten und dergleichen. Eine bedeutende Anwendung hat derselbe in den letzten Jahren als Material zum Heizen der Eisenbahnwaggons gefunden. Man hat es in kleinen stehenden Oefen gebrannt, hat später kastenartig gestaltete Brenner benutzt, in welchen die Kohle auf Unterlagen von dicken Drahtgeflechten verglimmt. Diese unter den Sitzen angebrachten Kästen waren früher mit durchlöcherten Deckplatten versehen, so dass die Verbrennungsgase in den Waggon eintreten konnten. Jetzt werden, um das Dunsten zu vermeiden, die Kästen ringsum völlig dicht hergestellt und behufs der Luftzufuhr mit Röhren versehen, welche ausserhalb der Wagen münden. Eine eigenthümliche Anwendung haben diese Kohlenpräparate jetzt für bautechnische Zwecke gefunden. Man benutzt sie als ein bequemes Mittel zur Entwickelung von Kohlensäure in Räumen, welche mit frischem Wandputze versehen worden sind und befördert dadurch den Erhärtungsprocess des Kalkputzes. Der frische Puts enthält bekanntlich den Kalk als festes Kalkhydrat, und dieses wird langsam durch die in der Luft enthaltene, namentlich beim Bewohnen sich entwickelnde Kohlensäure unter Ausscheidung von Wasser zersetzt. Die beim langsamen Verglimmen der Kohlenziegel entbundenen Verbrennungsgase wirken wie das Kohlensäuregas, welches sich beim Bewohnen in Folge des Athmens etc. erzeugt. Der Vortragende stellte Versuche mit Kohlenpräparaten dieser Art an, welche in der Fabrik von Rungen in Berlin gefertigt werden. (Verhandl. des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1873. 168.)

Einwirkung von Alkalien auf Baumwolle u. Flachs, von P. Jeanmaire. Baumwolle oder Flachs, welche mit Chromsäure, einer Mischung von chromsaurem Kali und einer Säure oder übermangansaurem Kali imprägnirt und nach eingetretener Reduction der Chromsäure oder Uebermangansäure gewaschen worden sind und welche in diesem Zustande keine sichtbare Veränderung zeigen, verlieren nach dem Vf. sehr an Festigkeit, wenn man sie mit irgend einer alkalischen Flüssigkeit behandelt. Man kann den Versuch z. B. machen mit einer Lösung von zweifachchromsaurem Kali, die pro Liter 10 Grm. dieses Salzes enthält und mit Schwefelsäure angesäuert ist. Man taucht in dieselbe ein Baumwollgewebe und lässt dasselbe einige Zeit darin oder man kann es auch sogleich wieder herausnehmen und der Luft aussetzen, bis es nicht mehr gelb ist, sondern die grünliche Farbe des Chromoxydsalzes (welches beim Waschen herausgeht) zeigt. Nachdem man es dann gewaschen hat, bringt man es in Wasser, welches mit einem kohlensauren oder kaustischen Alkali oder auch nur mit Seife alkalisch gemacht und auf 50 bis 60° C. erwärmt ist. Man bemerkt dann bald die nachtheilige Veränderung der Faser, welche um so schneller auftritt, je concentrirter die Lauge ist, in sehr schwachen Lösungen (z. B. einer Ammoniaklösung von 1 : 1000) aber erst mit der Zeit bemerkbar wird. Es ist für die Reaction nicht nöthig, dass die oxydirend wirkende Flüssigkeit sauer ist. So bewirkt eine schwache, mit ein wenig Alkali versetzte Lösung von übermangans. Alkali, wenn man das Gewebe in dieselbe taucht, darauf einige Augenblicke an der Luft liegen lässt (oder statt dessen in ein Säurebad bringt) und dann wäscht, eine Schwächung desselben, welche zunimmt, wenn man das Gewebe nachher mit einer alkalischen Flüssigkeit behandelt. Die Reaction findet auch, obschon viel weniger kräftig, statt, wenn man eine Mischung von Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz) und Alkali als oxydirend wirkendes Agens anwendet.

Die nachtheilige Veränderung des Leinenzeuges, welche man manchmal wahrnimmt, wenn dasselbe mehrere Male mit Seife oder Lauge behandelt ist, so wie gewisse unangenehme Erscheinungen beim Bleichen rühren von einer ähnlichen Reaction her. Wenn man ein Gewebe, auf welchem chromsaurer Baryt oder chromsaures Bleioxyd fixirt ist, ein Bad passiren lässt, das Schwefelsäure oder eine andere Säure, welche die Chromsäure zu verdrängen im Stande ist, enthält, so kann dies auch durch eine solche Reaction nachtheilig wirken.

Jeanmaire vermuthet, dass aus der vegetabilischen Faser, indem sie oxydirt (oder ihr Wasserstoff entzogen wird), ein neuer Körper entsteht, welcher unter dem Einflusse eines Alkali desorganisirt wird. Mittels dieses Verhaltens der Faser kann man übrigens erkennen, ob ein Weiss oder Gelb auf einem Grunde von Küpenblau durch Anwendung einer Reservage oder durch Aufdrucken einer Säure auf das mit chromsaurem Kali imprägnirte Gewebe erzeugt ist. Im letzten Falle wird nämlich das Gewebe, wenn man es in eine alkalische Flüssigkeit taucht, an den weissen Stellen mürbe. Wenn das Aetzen jedoch mit Ferridcyankalium und Alkali geschehen ist, so tritt ein solcher Erfolg nicht ein, weil die Wirkung dieser Stoffe eine verhältnissmässig sehr langsame ist. (D. Ind.-Z. 1874. 96.)

Kitt zur Befestigung des Kautschuks auf Metall. Da man sich zur Herstellung von Verbindungen zwischen Dampf- und anderen Röhren und Apparaten gegenwärtig fast ausschliesslich der Kautschukplatten und Kautschukringe bedient, so wird die Unmöglichkeit, eine dichte Verbindung zu Stande zu bringen, öfters sehr unangenehm empfunden. Durch Anwendung eines Kittes, welcher ebensogut am Kautschuk als am Metall oder Holz haftet, lässt sich jedoch der bezeichnete Uebelstand gänzlich beseitigen. Dieser Kitt wird bereitet, indem man pulverisirten Schellack in dem 10-fachen Gewichte starken Ammoniaks einweicht, wodurch man eine durchscheinende Masse erhält, welche in 3—4 Wochen, ohne Anwendung von heissem Wasser, flüssig wird. Diese Flüssigkeit macht den Kautschuk weich; nach Verflüchtigung des Ammoniaks erhärtet er jedoch und wird für Gase und Flüssigkeiten undurchdringlich. (Journ. of the Franklin Inst.; Pol. J. 211. 3.)

Darstellung von Eisenschwamm. In England auf den Bede-Kupferwerken stellt man Eisenschwamm zum Fällen des Kupfers, welches aus Schwefelrückständen extrahirt worden, in einem für Reductionsprocesse sonst nicht geeigneten und wegen hohen Brennstoffaufwandes bekannten Apparate, einem *Flammenofen*, dar. Die mit fein gemahlener Kohle vermengten Rückstände werden 20 bis 40 Stunden in Flammenöfen erhitzt, über deren Herd sowohl als unter demselben die Flamme streicht. Man zieht dann durch in ein Gewölbe unter dem Herde von demselben einmündende Röhren, während des Glühens bedeckt, die Masse in mit Deckeln zu verschliessende Eisenkästen, in denen der Eisenschwamm bei Luftabschluss sich abkühlt. Blair in Pittsburg (Ver. Staaten) stellt Eisenschwamm bei weniger Brennmaterialverbrauch in einem stehenden gusseisernen Cylinder von 36 Zoll Weite dar, in welchen eine 8 Fuss hohe und 28 Zoll weite, innen mit Thon überkleidete Röhre eingelassen ist. In dem Zwischenraume zwischen Cylinder und Röhre von 4 Zoll Breite geht das mit Kohlenpulver gemischte Eisenerz in Hagelkorngrösse nieder. Das bei Reduction des Erzes gebildete Kohlenoxydgas steigt in dem ringförmigen Raume aufwärts, dann in der Röhre nieder u. wird hier mittels zugeführter Luft verbrannt. Der Eisenschwamm wird von Zeit zu Zeit nach unten abgelassen. Man braucht nur $^1/_8$—$^1/_4$ von dem Brennstoffe, welcher für Flammenöfen erforderlich ist, und zwar für 1 Tonne Eisen $^1/_3$ Tonne Brennmaterial zur Reduction und $^1/_3$ Tonne zur Gaserzeugung. (Engin. and Min. Journ. 16. Nr. 25 und 17. Nr. 1; B.- u. Hüttenm.-Z. 33. 179.)

Preisausschreiben.

Der Verein deutscher Ultramarinfabrikanten hat in seiner Jahresversammlung im Frühjahr dieses Jahres beschlossen, **einen Preis von 1000 Reichsmark für die beste wissenschaftliche und experimentelle Arbeit über die chemische Constitution der Ultramarinverbindungen, insbesondere über die Bindungsweise des Schwefels in denselben**, auf den 1. Januar 1876 auszuschreiben.

Indem der Unterzeichnete im Namen und Auftrage des Vereines zur Preisbewerbung hiermit auffordert, theilt derselbe weiter mit, dass die Herren Professoren A. W. Hofmann in Berlin, Aug. Kekulé in Bonn u. Rud. Wagner in Würzburg sich bereit erklärt haben, die eingehenden Arbeiten als Preisrichter zu beurtheilen. Dieselben werden das Verfahren zur Beurtheilung unter sich vereinbaren und nach freiem Ermessen entscheiden, ob und welcher Arbeit der Preis zuerkannt werden soll. Die Auszahlung erfolgt danach durch den Vorsitzenden des Vereins deutscher Ultramarinfabrikanten. Die Arbeiten können nach Belieben der Verfasser mit Namen oder mit Chiffre versehen und zwar spätestens am letzten December 1875 an einen der Herren Preisrichter eingereicht werden. Den Verfassern bleibt das Recht zur Veröffentlichung ihrer Arbeiten, ausserdem steht es aber auch dem Vereine frei, die zur Preisbewerbung eingereichten Arbeiten auf seine Kosten in Druck erscheinen zu lassen unter namentlicher Anführung des Verfassers.

Der Unterzeichnete ist zur Besorgung von Material zur Untersuchung, sowie zu jeder gewünscht werdenden Auskunft bereit.

Der Vorsitzende des Vereins deutscher Ultramarinfabrikanten
Dr. Reinhold Müller.

Marienberg bei Bensheim, Grossh. Hessen
im Septbr. 1874.

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 41. Chemisches 14. October 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Lösungen, von BERTHELOT. (Forts. von S. 475.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Dewar, *Bestimmung hoher Temperaturen* mittels der *Brechbarkeit des Lichtes*, welches von flüssigen oder festen Körpern ausgestrahlt wird. (Chem. N. **30.** 149.)

A. Boillot, Neue Bedingungen zur Erzeugung *dunkler elektrischer Entladungen* und deren Einfluss auf die chemischen Reactionen. Vf. hat seinen früher beschriebenen Apparat (C.-Bl. 1873. 289) in der Weise geändert, dass er den mittleren Hohlraum, durch welchen die zu untersuchenden Gase geleitet werden u. in dem die dunklen Entladungen von Statten gehen, bedeutend weiter gemacht hat als beim ersten Apparate. Die Entfernung der Aussenwand der inneren Röhre von der inneren Wand der mittleren Röhre beträgt hier 3 Mmtr. Die Wirkungen waren anscheinend ganz dieselben wie beim ersten Apparate. Atmosphärische Luft und Sauerstoff wurden ebenso stark ozonisirt wie früher. (C. r. **79.** 636.)

Landolt, *Vorlesungsversuche* über *umgekehrte Flammen.* Die Versuche wurden so ausgeführt, dass in eine mit Leuchtgas gefüllte Glocke Substanzen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie chlorsaures Natron, chlorsaurer Baryt, chlorsaurer Strontian, Salpetersäure, Jodsäure in erwärmtem Zustande eingeführt wurden und alsdann in der Leuchtgasatmosphäre mit der den Körpern eigenthümlichen Flamme brannten. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Breslau 1874. 81.)

L. Harnecker, Das *Olivin-Alkohol-Sauerstoff-Licht.* Dasselbe wird nach einem Berichte von **Stein** durch eine eigenthümlich construirte Alkohollampe erzielt, deren Lichtkegel mittels eines Stromes von Sauerstoffgas auf einen Cylinder geblasen wird, welcher aus einem Gemische von kohlens. Kalk-, Magnesia- u Olivin- (Chrysolith-) Pulver durch den Druck einer hydraulischen Presse gebildet ist. Dieses Gemisch geräth durch die mit Sauerstoff genährte Alkoholflamme in Weissgluth und verbreitet dann ein höchst intensives, optisch und chemisch wirksames und dabei in seiner Milde dem diffusen hellen Tageslichte ganz analoges Licht. Die Kraft dieses künstlichen Lichtes ist nach STEIN bis jetzt von keiner anderen Quelle, ausser von der Sonne, übertroffen. Wegen der Einfachheit und Billigkeit der Darstellung eignet sich dieses Licht ebenso zum Photographiren bei Nacht, wie besonders zu Beleuchtungs- und Lehrzwecken; denn in eine gute Laterna magica gebracht, können die Bilder naturhistorischer, technischer, anatomischer u. mikroskopischer Gegenstände mit Hülfe desselben einem grossen Zuhörerkreise zu gleicher Zeit vor Augen geführt werden. (Jahresber. d. physik. Ver. zu Frankf.; Pol. C.-Bl. **28.** 982.)

3. Anorganische Chemie.

T. L. Phipson, Ueber *Eisensesquisulphid.* Eine Verbindung von der Formel $2Fe_2S_3 + 3HO$ entsteht immer, wenn man eine Lösung von Eisenchlorid zu gelbem Schwefelammonium, welches eine gewisse Menge von unterchlorigsaurem Natron gelöst enthält, setzt, oder wenn man eine Eisenoxydsalzlösung, die freies Chlor oder ein Hypochlorid enthält, mit gelbem Schwefelammonium fällt. Sie bildet einen dunkel smaragdgrünen flockigen

Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen tief schwarz erscheint. Der Körper ist in ammoniakhaltigem Wasser ziemlich löslich und scheidet sich daraus nach Vertreibung des Ammoniaks wieder ab; er ist ebenfalls löslich in alkoholischem Ammoniak und giebt in beiden Fällen eine grüne, vollkommen klare Lösung. (Chem. News **30**. 139.)

Alfr. Riche, Untersuchungen über *Metalllegirungen*. (Polyt. Journ. **213**. 150; C.-Bl. 1874. 1[illegible].)

Ad. Emmerling, Beiträge zur Kenntniss der *chemischen Vorgänge in der Pflanze*. Nach einer Einleitung: „über die Ziele der pflanzenphysiologisch-chemischen Forschung" giebt Vf. eine eingehende Mittheilung über die schon früher in einer kurzen Notiz (C.-Bl. 1872. 754) erwähnten Versuche, welche die Einwirkung der Oxalsäure auf die salpeters. Salze des Kalkes und der Alkalien zum Gegenstande hatten, und knüpft daran, wie auch dort geschehen, Schlussfolgerungen über ähnliche Vorgänge innerhalb der Pflanze. (Landwirthschaftl. Vers.-St. **17**. 161.)

K. Heumann, *Verbindungen des Quecksilbers und des Kupfers*. Bei Gelegenheit von Versuchen über die Veränderung des Zinnobers durch Zinkstaub erhielt der Vortragende durch Behandlung des schwarzen Reactionsproductes mit Salpeters. einen weissen Körper, der durch Ammoniak und Alkalien schwarz wurde, beim Kochen mit Salpetersäure wieder eine weisse Farbe annahm, welche nun abermals durch Alkalien in Schwarz überging u. s. f. Genauere Prüfung ergab, dass die weisse Substanz identisch ist mit dem Niederschlage, welchen geringe Mengen H_2S in Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyde erzeugen. Jener Körper besitzt bekanntlich in seiner Formel die Elemente von 2 Mol. Quecksilbersulphid und einem Mol. Quecksilberoxydnitrat und muss als moleculare Anlagerung dieser beiden Verbindungen angesehen werden, will man nicht die zweifelhafte Constitutionsformel $Hg\begin{cases}S-Hg-NO_3\\S-Hg-NO_3\end{cases}$ gelten lassen. Alkalien schwärzen diesen Körper, indem sie ihn in ein Gemenge von Quecksilbersulphid und -oxyd verwandeln; kocht man den Niederschlag mit Salpetersäure, so tritt die weisse Farbe wieder auf in Folge der Rückbildung der früheren Verbindung. Wie sich so das HgS nach Untersuchungen von Palm, Barfoed u. A. mit verschiedenen Quecksilbersalzen direct additionell vereinigen kann, so gelingt es auch, ein dem Quecksilber nahestehendes Metall, das Kupfer, in eine solche Verbindung einzuführen. HgS mit $CuCl_2$ und HCl gekocht, liefert einen brillant orangegelben Niederschlag von der Zusammensetzung Hg.Cu.S Cl; die Analogie mit den oben erwähnten Verbindungen nöthigt zur Verdoppelung dieser Formel Als durch Zersetzungserscheinungen bestätigte Constitution ist folgende anzunehmen: $\begin{cases}Hg-S-Cu-Cl\\Hg-S-Cu-Cl\end{cases}$ Natronlauge schwärzt die Verbindung und es resultirt ein Gemenge von HgS mit Cu_2O, während Cl in Lösung geht. Durch Kochen mit HCl wird allmälig die gelbe Substanz regenerirt. Diese bildet sich auch durch Erhitzen des Zinnobers mit $CuCl_2$ und HCl, während derselbe, mit $HgCl_2$ digerirt, nach Palm's Untersuchung eine andere (rothe) Verbindung erzeugt, als das amorphe schwarze Schwefelquecksilber, welches den weissen Körper ($2\,HgS + HgCl_2$) von gleicher Zusammensetzung liefert. Der Vortragende beabsichtigt, um die widersprechenden Angaben über diese wenig bekannten Verbindungen zu beurtheilen, Versuche darüber anzustellen, wie weit sich die Verschiedenheit des amorphen und des krystallinischen Quecksilbersulphides auch auf die Verbindungen desselben erstreckt. CuS und Cu_2S mit $HgCl_2$ Lösung erhitzt, verwandeln sich in ein weisses Pulver, eine Verbindung von Quecksilbersulphid mit -Chlorid, während alles Kupfer in Lösung geht. Auf diese Weise wird also keine kupferhaltige Verbindung erzeugt, wie bei Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelquecksilber. (Tagebl. der Naturf.-Vers. zu Breslau 1874. 80.)

4. Organische Chemie.

E. Schmidt, Ueber die *Oxydationsproducte des Isobutylalkohols*. Durch diese Mittheilungen werden die Angaben Krämer's über das hierbei stattfindende normale Auftreten des Acetons bestätigt; jedoch ist das Entstehen dieses Körpers zum grossen Theile dem Zerfallen der gebildeten Isobuttersäure in Aceton, CO_2 und H_2O, welches unter den bei der Oxydation obwaltenden Umständen stattfindet, und nicht lediglich dem des Isobutylalkoholes zuzuschreiben. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Breslau 1874. 79.)

A. Michaelis und **G. Wagner**, Zur Constitution des *Schwefligsäure-Aethyläthers*. Bekanntlich nehmen viele Chemiker, gestützt auf die Strecker'sche Reaction, für die schweflige Säure die Constitution $H.SO_3.OH$ an. Da nach dieser Formel die beiden Wasserstoffatome eine verschiedene Stellung im Molekül haben, so müssen von allen Derivaten, in welchen eines dieser Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder durch eine Atomgruppe ersetzt ist, zwei Isomere existiren, während, wenn beide Wasserstoffatome durch dasselbe Element oder Radical vertreten sind, nur eine Verbindung möglich ist. Es darf daher auch nur ein Aethyläther, $C_2H_5SO_3OC_2H_5$, existiren. Man kennt nun 2 Verbindungen von dieser Zu-

sammensetzung, den bei 161° siedenden Schwefligsäure-Aethyläther und den bei 207° siedenden Aethyläther der Aethylsulphonsäure. Da letzterem, seiner Darstellung aus Natriumäthylat u. Aethylsulphonchlorid nach, jedenfalls die Formel $C_2H_5SO_3OC_2H_5$ zukommt, und hierzu kein isomerer Aether der Aethylsulphonsäure möglich ist, so bleibt für ersteren nur die Constitutionsformel $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ übrig, d. i. die eines Aethers, welchem die normale Säure $SO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ entsprechen würde. Die Vff. haben zunächst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefligsäureäthyläther die Constitution desselben weiter bestätigt. Hierbei entsteht das Chlorid des Schwefligsäureäthyläthers, $SO(OC_2H_5)Cl$, oder *Aethoxyl-Thionylchlorür* nach

$$SO(OC_2H_5)_2 + PCl_5 = SO(OC_2H_5)Cl + PCl_3O + C_2H_5Cl.$$

Das Aethoxyl-Thionylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei 122° übergeht. Es ist isomer mit dem Chloride der Aethylsulphonsäure, $C_2H_5SO_2.Cl$, welches bei 171° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich leicht in Salzsäure, Alkohol und schweflige Säure. Dasselbe Chlorid bildet sich auch durch Erhitzen von mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol auf 100°. Bei dieser Temperatur wird es von Phosphorsuperchlorid nicht angegriffen, zersetzt sich aber bei 180° in Thionylchlorür und Phosphoroxychlorid nach

$$SO(OC_2H_5)Cl + PCl_5 = SOCl_2 + PCl_3O + C_2H_5Cl.$$

Da sich nach Carius aus Thionylchlorür und Alkohol Schwefligsäure-Aethyläther bildet (was die Vff. aus eigener Erfahrung bestätigen) und in diesem beide Aethoxylgruppen nach einander durch Chlor ersetzt werden können, so dass sich Thionylchlorür rückwärts wieder bildet, so ist es unzweifelhaft, dass dieser Aether die Constitution $SO(OC_2H_5)_2$ besitzt. (Ber. Chem. Ges **7**. 1073.)

E. Schmidt, Ueber die *Ketone der Isobuttersäure*: das Methylisopropylketon und das Diisopropylketon. Diese Verbindungen hat **Münch** auf des Genannten Veranlassung durch Destillation der betreffenden Kalksalze dargestellt. Das *Methylisopropylketon*, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$, ist eine farblose, ätherische, bei 93—94° siedende Flüssigkeit, welche identisch mit dem von Frankland u. Duppa aus dimethylaceton-kohlens. Aethyl dargestellten Körper ist. Durch nascirenden Wasserstoff geht dasselbe in einen bei 108° siedenden Isoamylalkohol über. — Das *Diisopropylketon*, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$, siedet bei 125—126° (Popoff 120—130°). Nascirender Wasserstoff verwandelt es in einen bei 130—131° siedenden Heptylalkohol. Die gleichzeitig entstehenden höher siedenden, vermuthlich die entsprechenden Pinakone enthaltenden Producte wurden vorläufig nicht untersucht. (Tageblatt d. Naturf.-Vers. zu Breslau 1874. 79.)

E. Wroblevsky, Ueber die *Structur der Benzolderivate*. Die drei Dibrombenzole von Couper, Riess, Meyer und Stüber mit 2 Aeq. Brom und einer geringen Menge Wasser auf 250° in eingeschlossenen Röhren erhitzt, geben dasselbe bei 44° schmelzende Tribrombenzol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1060.)

P. Barbier, Einwirkung der *Wärme auf Phenylxylol*. Ausser den Kohlenwasserstoffen $C_{28}H_{14}$, welche sich von einem doppelten Molekül Toluol ableiten und deren Veränderungen unter dem Einflusse von Wärme Vf. früher (C.-Bl. 1874. 514. 615) untersucht hat, giebt es noch eine Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe, welche durch Bindung eines Moleküles Benzol mit einem Mol. Xylol unter Austritt von Wasserstoff entstehen: $C_{16}H_{10} + C_{12}H_6 - H_2 = C_{28}H_{14}$. Da es mehrere isomere Xylole giebt, so müsste jedes wohl einen anderen Kohlenwasserstoff von dieser Formel liefern. Vf. hat dies nicht einzeln untersuchen können; aber um wenigstens eine allgemeine Idee von der Reaction zu erlangen, hat er die Einwirkung der Wärme auf denjenigen Kohlenwasserstoff studirt, welchen man aus Steinkohlentheerxylol und Benzol erhält und den er mit dem Namen Phenylxylol bezeichnet. Nach der Methode von Zincke erhielt man dasselbe durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Tolylchlorür und Benzol. Das Tolylchlorür wurde durch Einwirkung von Chlor auf Xyloldämpfe erhalten; es siedet bei 192—196°; mit seinem dreifachen Volumen reinen Benzols gemischt und mit Zinkstaub erhitzt giebt es unter Entwickelung von Chlorwasserstoff eine sehr lebhafte Reaction. Das Product, durch zahlreiche Destillationen hinreichend gereinigt, ist eine Flüssigkeit, welche bei 283—286° (corr.) siedet. Dieselbe hat ein spec. Gew. von 1,01 bei 0°, riecht schwach nach Knoblauch und fluorescirt mit ähnlich blauer Farbe, wie eine Lösung von schwefels. Chinin. Für die Entstehung und Structur dieses Kohlenwasserstoffes giebt Vf. im Vergleiche mit der des Benzyltoluols folgende Gleichungen:

$$\underbrace{C_2H_2,C_{12}H_4,C_2H_4}_{\text{Xylol.}} + \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}} = \underbrace{(C_2H_2,C_{12}H_4C_2H_2)(C_{12}H_6)}_{\text{Phenylxylol.}} + H_2$$

$$\underbrace{C_{12}H_4,C_2H_4}_{\text{Toluol.}} + \underbrace{C_{12}H_4,C_2H_4}_{\text{Toluol.}} = \underbrace{(C_{12}H_4C_2H_2)(C_{12}H_4C_2H_4)}_{\text{Benzyltoluol.}} + H_2$$

Erhitzt man das Phenylxylol in einer Röhre 3 Minuten lang auf dunkle Rothgluth, so verwandelt es sich unter Entwickelung von Wasserstoff in eine weisse, schwach gelblich gefärbte Masse, welche (wie das Zersetzungsproduct des isomeren Benzyltoluols) immer Anthracen enthält. Ausserdem findet man nicht Toluol, sondern ein Gemenge von Benzol u. Xylol. Folgende Gleichung dürfte den Process der Zersetzung veranschaulichen:

$$2\,C_{28}H_{14} = C_{28}H_{10} + C_{12}H_6 + C_{16}H_{10} + H_2.$$

Aus diesem Versuche folgt, dass auf pyrogenem Wege das Anthracen nicht blos durch progressive Wasserstoffentziehung aus dem doppelten Toluolmoleküle, sondern auch durch Einwirkung des Benzols auf das Xylol entstehen kann. (C. r. **79**. 660.)

A. Michaelis und **C. Mathias**, Ueber *aromatische Phosphorverbindungen*. 4. Mittheilung: *Phosphenylsäure* und Derivate. Die Phosphenylsäure oder Phenylphosphinsäure, $C_6H_5PO(OH)_2$, wird am besten durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid mit Wasser dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen, schiefrhombischen Blättchen von Glasglanz, schmilzt bei 18° zu einer farblosen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse und zerfällt bei schnellem Erhitzen auf 250° in Benzol und Metaphosphorsäure: $C_6H_5PO(OH)_2 = PO_3OH + C_6H_6$. Diese Zersetzung entspricht vollkommen dem Zerfallen der dreibasischen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure und Wasser. Bei langsamem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt giebt die Säure Wasser ab, indem sich condensirte Phosphenylsäuren bilden. Bei 200° verlieren 2 Mol. Säure 1 Mol. und bei 210° 3 Mol. Säure 2 Mol. Wasser, unter Bildung von *Di-* und *Triphosphenylsäure*. Bei höherer Temperatur entweicht Benzol unter Schwärzung der Masse und Bildung von Metaphosphorsäure. Die Di- oder Pyrophosphenylsäure bildet eine farblose glasige Masse von zäher Beschaffenheit, so dass sie sich zu langen Fäden ausziehen lässt. Sie wird an feuchter Luft unter Wasseraufnahme trüb, porcellanartig, indem sie wieder in Phosphenylsäure übergeht. Sie ist nicht als solche in wässriger Lösung beständig, sondern bildet sofort wieder Phosphenylsäure. Ganz gleich verhält sich die Triphosphenylsäure. — Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also mit Basen saure und neutrale Salze. Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch Silberlösung; dagegen entstehen auf Zusatz von wenig Ammoniak sofort weisse Niederschläge der entsprechenden Salze. Auch auf Zusatz von essigs. Natron zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung von Phosphenylsäure fällt weisses Silberphosphenylat. Hieran schliesst sich die Beschreibung einer langen Reihe von Salzen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1070.)

E. Wroblevsky, Bemerkungen zu der Untersuchung von Hübner u. Grete, C.-Bl. 1873. 566; 1874. 468. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1063.)

E. Wroblevsky, Ueber die *Zersetzung einiger Diazoverbindungen* durch Wasser. Festes Dibromanilin (durch Bromiren von Acetanilid erhalten) wurde in das salpetersaure Salz verwandelt und drei Mal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt. Ein solches Dibromanilin wurde in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und letztere gab bei der Zerlegung mit Wasser keine Spur Phenol. Die Ausbeute ist hier dieselbe, wie wenn man die Diazoverbindung mit Alkohol zersetzt. Das mittels Wasser erhaltene Dibrombenzol ist den Eigenschaften nach ganz identisch mit dem von Meyer und Stüber beschriebenen. Das Dibromanilin aus dem festen Dibrombenzol giebt nur Phenol, das nicht mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Vf. hat es bis jetzt noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten können. Er glaubt nicht, dass im ersten Falle die geringe Menge von Alkohol, die bei der Reinigung der Diazoverbindung zurückbleibt, einen Einfluss haben kann, da sonst doch wenigstens eine Spur Phenol erhalten werden müsste. Jedenfalls wird er seine Versuche mit ganz trockenem Diazosalz wiederholen. Dasselbe erhielt er aus gechlortem Paratoluidin. Hier bildet sich Metachlortoluol, das beim Oxydiren eine bei 153° schmelzende Säure giebt und beim Nitriren Chlornitrotoluol vom Siedep. 249°, spec. Gew. 20° = 1,300, und selbst bei −20° nicht krystallisirt. Dies ist wahrscheinlich ein Gemisch zweier isomeren Verbindungen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf gechlortes Toluidin verlief die Reaction zufälliger Weise ziemlich stürmisch und daher erhielt man ausser Chlortoluol eine geringe Menge eines Körpers, der sehr gut krystallisirte und bei 82,5° schmolz. Dieser Körper enthielt viel Stickstoff, giebt gute Salze, die aber sehr wenig Base enthalten. Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers wird Vf. später berichten. Es scheint, dass eine bestimmte gegenseitige Lage der substituirenden Gruppen und Elemente einen Einfluss auf die Veränderung des Ganges der Reaction hat. Als bestes Beispiel des gegenseitigen Einflusses nicht direct verbundener Elemente kann die Nichtoxydirbarkeit der Derivate des Toluols, die der Salicylsäure angehören, dienen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1061.)

W. Weith, Oxydation der *Orthotoluylsäure zu Phtalsäure*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1057.)
T. Slawik, Ueber die *Elektrolyse des Kaliumphenylacetats*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1051.)
E. Schmidt und **B. Schaal**, Ueber die *Sulphosäuren des Naphtylamins*. Von den zahlreichen isomeren Säuren, denen die Formel $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$ zukommt, waren bisher nur die von Piria als Naphtion- und Thionaphtamsäure, durch Einwirkung von $(NH_4)_2SO_3$ auf $C_{10}H_7NO_2$ erhaltenen Körper u. die von Laurent durch Reduction der Nitronaphtalinsulphos. dargestellte Säure bekannt. Lässt man rauchende Schwefelsäure auf Naphtylamin einwirken, so erhält man gleichfalls eine Sulphosäure, welche identisch mit der sog. Naphtionsäure ist. In der Mutterlauge ist eine zweite, jener isomere Säure enthalten, welche sich durch grössere Löslichkeit und mangelnde Krystallisationsfähigkeit charakterisirt. Eine weitere Isomere wurde durch Reduction der von Laurent dargestellten Nitronaphtalinschwefelsäure erhalten. Letztere ist ein leicht löslicher, zu einer dichten Krystallmasse erstarrender Körper, dessen Kalk-, Baryt- und Silbersalz in Warzen mit einem Molekül H_2O, und dessen Bleisalz mit $2H_2O$ in Blättchen krystallisirt. Die aus der freien Säure durch Reduction erhaltene Amidosulphosäure krystallisirt mit einem Molekül H_2O, sie unterscheidet sich daher sowohl hierdurch, als auch durch den verschiedenen Krystallwassergehalt ihrer Salze von der Naphtylaminsulphosäure und mithin auch, widersprechend den Angaben Laurent's, von der Naphtionsäure. Durch die Identität der Naphtylaminschwefelsäure, einer wirklichen Sulphosäure, mit der Naphtionsäure, wird zunächst der Beweis geliefert, dass derselben die Formel $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$, und nicht, wie Ballo angiebt, $C_{10}H_7NHSO_3H$ zukommt. Ueber die Stellungen der NH_2- und SO_3H-Gruppe in jenen isomeren Säuren wird das noch nicht abgeschlossene Studium der daraus dargestellten Naphtolsulphosäuren und Bromnaphtalinsulphosäuren, sowie der Vergleich derselben mit den ebenfalls bereits isolirten Nitro- und Amido- α und β Naphtalinschwefelsäuren jedenfalls genügenden Aufschluss geben. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Breslau 1874. 80.)

E. Schulze und **A. Urich**, Ueber *Maltose*. Nach einer Untersuchung von O'Sullivan über die bei der Einwirkung eines wässrigen Malzauszuges auf Stärkemehl sich bildenden Producte ist der hierbei entstehende Zucker nicht Traubenzucker, sondern eine eigenthümliche, nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzte Zuckerart, *Maltose*, welche Fehling'sche Lösung in ganz anderem Verhältnisse als Traubenzucker reducirt (65—66 Thle. Traubenzucker reduciren so viel Kupferoxyd, wie 100 Thle. Maltose) und ein viel grösseres Rotationsvermögen als der Traubenzucker ($\alpha = 149{,}5 - 150{,}6°$) besitzt. Eine Untersuchung der Maltose, welche die Vff. begonnen haben, ohne O'Sullivans Arbeit zu kennen, hat Resultate geliefert, welche die Angaben des Letzteren bestätigen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1047.)

E. Schmidt, Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von *Schwefelwasserstoff auf Alkaloide*. Strychnin und Schwefelwasserstoff liefern in alkoholischer Lösung eine in orangerothen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2H_2S_2$, welche identisch ist mit dem von Hofmann durch Einwirkung von gelbem Schwefelammon dargestellten Körper. Das H_2S_2 dieser Verbindung scheint hier direct durch Condensation von 3 Mol. H_2S unter Abspaltung von Wasserstoff zu entstehen, welches anscheinend zur Bildung einer Hydroverbindung verwendet wird. Bruzin, Chinin, Cinchonin, Morphin geben analoge Verbindungen, welche sich jedoch schwierig, der leichten Zersetzbarkeit wegen, rein darstellen lassen. Auch Coniin und Nicotin, sowie eine Reihe anderer Alkaloide liefern schwefelhaltige, bisher noch nicht näher untersuchte Körper. Anders scheint sich die Einwirkung des H_2S auf Atropin, Narcotin, Codein zu gestalten, bei welcher sich Schwefel in schön ausgebildeten Krystallen aus der mit H_2S gesättigten alkoholischen Lösung ausscheidet, während vermuthlich wasserstoffreichere Körper in Lösung bleiben. (Tagebl. d. Naturf.-Vers. z. Breslau 1874. 79.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Osc. Brefeld, Bemerkungen zu der Mittheilung von Traube: Ueber das Verhalten der *Alkoholhefe in sauerstoffreien Medien*. C.-Bl. 1874. 535. (Ber. chem. Ges. **7**. 1067.)

A. H. Church, Ueber das Vorkommen von *Thonerde und Kieselsäure* in einigen *Kryptogamen*. Vf. erhielt folgende Resultate (die Aschenprocente beziehen sich auf die trockne Substanz, die Kieselsäure- und Thonerdeprocente auf Asche):

	Asche	Kiesels.	Thonerde.		Asche	Kiesels.	Thonerde.
	p. c.	p. c.	p. c.		p. c.	p. c.	p. c.
Lycopodium alpinum	3,68	10,24	33,50	Selaginella spinulosa	3,44	6,67	—
L. clavatum	2,80	6,40	15,24	Equisetum maximum	20,02	62,95	—
L. Selago	3,20	2,53	7,29	Ophioglossum vulgat.	8,25	5,32	—
Selaginella Martensii	11,66	41,03	0,26	Psilotum triquetrum	5,06	3,77	Spur

(Chem. N. **30.** 137.)

N. Laskovsky, Ueber einige *chemische Vorgänge bei der Keimung der Kürbissamen.* Bei den Versuchen wurde die Entwickelung der Kohlensäure während der Keimperiode bestimmt, und es ergab sich, dass, je weiter die Keimung fortschreitet, desto lebendiger auch die Kohlensäureentwickelung wird. Ferner übt die Temperatur einen starken Einfluss auf die Kohlensäurebildung aus.. Im Ganzen hat sich folgendes Resultat ergeben: Die bei der Keimung des Kürbissamens sich entwickelnde Kohlensäuremenge hängt von der Keimungstemperatur, dem Gewichte der Samen und der Zeitdauer des Keimprocesses ab. Bei gleicher Temperatur und gleicher Zeitdauer sind die sich entwickelnden Kohlensäuremengen dem Gewichte der Samen proportional. Bei gleichmässiger Temperatur wachsen fortwährend die in gleichen nacheinander folgenden Zeiteinheiten sich bildenden Kohlensäuremengen. Das Steigen der Keimungstemperatur führt zu einer sehr schnell sich steigernden Kohlensäureentwickelung. — Was die Oxydation des Wasserstoffes betrifft, so scheint bei niederen Keimungstemperaturen zwischen dem gebildeten Wasser und der Kohlensäure ein ziemlich constantes Verhältniss zu bestehen, und auf jedes Mgrm. Wasser kommen etwas über 2 Mgrm. Kohlensäure. Zu Anfang der Keimung geht aber wahrscheinlich die Wasserbildung nur langsam von Statten. Bei höheren Temperaturen wird das Verhältniss zwischen dem austretenden Wasser und der Kohlensäure schwankend, was wahrscheinlich auf einer mehr energischen, aber unregelmässigen Absorption des Sauerstoffes durch die Fettsäuren des Samens zurückzuführen ist. Bei den Versuchen mit höheren Keimungstemperaturen tritt übrigens noch augenscheinlicher hervor, dass die Wasserbildung bei Beginn der Keimung im Vergleich zur Kohlensäureentwickelung wenig energisch ist. — Ferner heben wir von den Resultaten noch die hervor, welche sich auf die näheren Bestandtheile des Kürbissamens (Fette, Proteinstoff, Dextrin, Cellulose, Asche) beziehen. Es ergab sich, wie früher schon Peters u. A. gefunden haben, dass bei der Keimung von ölhaltigem Samen der Fettgehalt mit dem Fortschreiten des Processes immer geringer wird; dafür wächst aber der Gehalt an Cellulose und der anderen Kohlenhydrate, und man hält es daher für wahrscheinlich, dass die Kohlenhydrate sich auf Kosten des verschwindenden Fettes bilden. Neben den Kohlenhydraten vermehrt sich bei fortschreitender Keimung auch die Menge der sog. Extractivstoffe. (Landwirthsch. Vers.-St. **17.** 219.)

Oemler und **E. Fuchs,** Untersuchungen über die Erträge der nach Petersen's System angelegten *Wiesen*, besonders deren Futterwerth, im Vergleich zu Naturwiesen, (Landw. Vers.-St. **17.** 211.)

Jul. Müller, Vorkommen von *Brenzkatechin im Harne eines Kindes.* (Tagebl. d. Naturf.-Vers. zu Breslau 1874. 81.)

S. Radziejewski und **E. Salkowski,** Bildung von *Asparaginsäure bei der Pankreas-Verdauung.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 1050.)

Rörsch und **Fassbender** theilen mit, dass sie nicht wie Selmi (Ber. Chem. Ges. **6.** 141) im Magen und Darm, sondern in Leber, Milz und Nieren eine *alkaloidartige Substanz* gefunden haben. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1064.)

Tanret, Ueber eine eigenthümliche *Zersetzung des Chloralhydrates.* Wenn man ein Lösungsgemisch von Chloralhydrat und übermangansaurem Kali mit Kalilauge versetzt, so tritt sogleich Gasentwickelung ein und die Flüssigkeit entfärbt sich unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. Hat man nur mit einigen Gramm Chloral gearbeitet und das Gemenge nicht über 40° erwärmt, so ist die Reaction nach einigen Stunden beendigt. Die filtrirte Lösung enthält Chlorkalium, kohlens. Kali und ameisens. Kali; das Gas, welches entweicht, ist Kohlenoxyd. Demnach zersetzt sich das Chloralhydrat unter dem Einflusse einer alkalischen Lösung von übermangans. Kali in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure und alkalisches Chlorür. Es ist nicht nöthig, dass die Lösung des übermangansauren Kalis sehr concentrirt ist; auch braucht sie nicht einmal alkalisch zu sein; die Zersetzung findet ganz ebenso statt unter Anwendung verdünnter Lösungen und Zusatz von Borax an Stelle des Kalis. Vf. schliesst hieraus, dass eine ähnliche Zersetzung auch im Organismus stattfinden könne, da das Blut freien Sauerstoff enthält und alkalisch reagirt. Hiernach kann sich nach Chloralgenuss Kohlensäure entwickeln, welche sich mit den Blutkörperchen verbindet. Vielleicht erklärt sich die andauernde hypnotische Wirkung des Chlorals aus der langsamen Zersetzung desselben, und die Temperaturerniedrigung, welche Cl. Bernard bei Vergiftungen mit Kohlenoxyd beobachtet hat, ist vielleicht analog der, welche nach dem Cloralgenuss eintritt. Das Chloral würde hiernach eine Art Vergiftung bewirken.

Vf. hält sich aber, indem er diese Vermuthungen ausspricht, durchaus reservirt. (C. r. **79.** 662.)

F. Hoppe-Seyler, Einfache Darstellung von *Harnfarbstoff aus Blutfarbstoff.* Vf. hat früher (Med. chem. Unters. Heft 4. Tübingen 1871) einen Farbstoff beschrieben, der durch verschiedene reducirende Substanzen, am einfachsten durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf *Hämatin* in alkoholischer Lösung gewonnen werden kann. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass dieses Reductionsproduct identisch mit dem Urobilin von Jaffé oder Hydrobilirubin von Maly ist. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1065.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. A. Tanner, Nachweis von *Indium im Smithsonit.* Vf. hat zwei Exemplare dieses Minerales, das eine von South-Western Virginia, das andere von Eastern Tennessee spectroskopisch untersucht und namentlich in letzterem das Vorhandensein von Indium unzweideutig nachgewiesen. (Chem. N. **30.** 141.)

J. A. Cabell, Analyse des Allanits von Neu-Virginien. (Chem. N. **30.** 141.)

E. Filhol, Ueber die Natur der Schwefelverbindung in den Mineralwässern der Pyrenäen (C. r. **79.** 610.)

Ad. Carnot, Ueber einige *Wolframmineralien* von Meymac. 4. Mittheilung. (C. r. **79.** 637.)

Hardin, Untersuchung der *Rockbridge Alaunquellen.* Die berühmten Quellen liegen in Rockbridge County, Va., ungefähr 17 Meilen nordwestl. von Lexington in einem schmalen Thale zwischen dem Mill- und Northgebirge. Es sind 4 Quellen, deren Becken in Schieferlager ausgehauen sind und am Fusse des Mill-Mountain liegen. Diese Lager enthalten in grosser Menge fein zertheilte Pyrite, welche durch die Atmosphäre zersetzt werden und schwefels. Eisen nebst freier Schwefelsäure bilden. Letztere greift dann die Schiefer an u. verbindet sich mit der Alaunerde und den anderen Basen derselben, um dann von dem hervorsprudelnden Wasser aufgelöst zu werden. Die Analyse fiel, je nachdem die Jahreszeit trocken oder nass war, verschieden aus. Nachstehende Analysen wurden im Herbste nach einem trocknen Sommer ausgeführt. Eine Gallone von 231 Cubikzoll enthielt folgende wasserfreie Bestandtheile, in Granen ausgedrückt.

	Quelle I.	II.	III.	IV.
	schwache		schwache	
Arsenik	Spur	Spur	Spur	Spur
Antimon	desgl.	desgl.	Spur	desgl.
Schwefels. Bleioxyd	Spur	desgl.	desgl.	desgl.
Kupfer	0,04024	0,04024	0,09287	0,10370
Schwefels. Eisenoxydul	1,01850	1,94143	1,75922	2,90122
„ Mangan	0,85955	0,09177	0,52511	1,37352
„ Nickel	0,16298	0,14062	0,23969	0,22371
„ Kobalt	0,03547	0,05432	0,08082	0,08124
„ Zink	0,11951	0,38906	0,20525	0,21748
„ Thonerde	32,24652	42,60887	43,95506	72,37335
„ Kalk	1,73110	3,22302	2,63598	2,31527
„ Magnesia	0,88761	5,60586	6,37371	7,36110
„ Kali	0,17248	0,41290	0,38351	0,17586
„ Natron	0,02134	0,02743	0,02130	0,03463
„ Lithion	0,01852	0,02006	0,02006	0,03241
Freie Schwefelsäure	3,23904	3,82512	2,04041	3,06633
Kieselsäure	3,54627	3,69750	3,12807	4,38346
Chlornatrium	0,07547	0,10565	0,10565	0,14246
Phosphorsauren Kalk	0,01725	0,17251	0,20671	0,05174
Fluorcalcium	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Salpeters. Ammoniak	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Organische Stoffe	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Summa	43,19185	62,35936	61,77342	94,83748

feste Bestandtheile.

In einer Gallone Wasser waren folgende Gase in Cubikzoll.

	Quelle I.	II.	III.	IV.
Kohlensäure	12,37	10,89	11,95	12,72
Sauerstoff	1,53	1,49	1,65	1,64
Stickstoff	4,19	3,98	4,10	4,12
Im Ganzen	18,09	16,36	17,70	18,48

(Americ. Chemist. 1874. 247; Arch. Pharm. [3] **5.** 180.)

8. Technische Chemie.

Ed. Landrin, Ueber die Umstände, welche die *Erhärtung des Gypses* beeinflussen. Wenn man den Vorgang der Erhärtung des Gypses unter dem Mikroskope beobachtet, so lassen sich 3 Phasen unterscheiden: 1. Der gebrannte Gyps nimmt bei der Berührung mit Wasser Krystallgestalt an; 2. Das Wasser, welches die Krystalle umgiebt, löst einen gewissen Theil derselben auf; 3. Eine gewisse Wassermenge verdampft durch die bei der Krystallwasseraufnahme entwickelte Wärme. ein Krystall bildet sich und bewirkt die Krystallisation der ganzen Masse, ähnlich wie bei der Krystallisation einer übersättigten Lösung nach Hinzufügung eines Krystalles. Während der beiden ersten Vorgänge tritt eine Erhärtung des Gypses noch nicht ein, und erst nach Ablauf einer gewissen Zeit erreicht er das Maximum von Härte; in diesem Zeitpunkte enthält er nur noch so viel Wasser, als der Formel $SO_3CaO,2HO$ entspricht. Es wurde durch folgende Versuche dargethan. 23,358 Grm. Gyps wurden mit 10 Grm. Wasser gemischt. Nach 10 Min. war die Masse erhärtet und ihr Gewicht betrug 33,1 Grm. Es waren also in dieser Zeit 0,258 Grm. Wasser verdampft in Folge der bei der chemischen Verbindung frei gewordenen Wärme. Nach 4 Stunden betrug das Gewicht noch 32,623 Grm., nach 3 Tagen 29,218, nach 10 Tagen 27,290 und nach 18 Tagen 27,283 Grm. Von diesem Zeitpunkte an veränderte sich das Gewicht des Gypses nicht mehr. Durch Glühen erlitt die Masse einen Verlust von 5,715 Grm. in Folge der Verdampfung des Krystallisationswassers. Nach der obigen Formel berechnet sich ein Krystallwassergehalt von 5,710 Grm., woraus folgt, dass die Eintrocknung beendigt ist, sobald der Gyps seine ursprüngliche Zusammensetzung wieder angenommen hat. Das Maximum der Härte ist erreicht, wenn der trockne Gyps ungefähr 20 p. c. Wasser enthält. Man müsste also dem gewöhnlichen gebrannten Gyps, welcher durchschnittlich bereits 8 p. c. Wasser in sich schliesst, 12 p. c. hinzufügen. Allein um einen hinreichend flüssigen Brei zu bilden, muss man 33 p. c. hinzusetzen, also 20 p. c. mehr als theoretisch nöthig wäre, u. auch diese Minimalzahl wird in der Praxis noch überschritten, weil sonst die Erhärtung zu rasch von Statten geht. Zusatz von zu viel Wasser aber ist wiederum nachtheilig, weil dann der erhärtete Gyps zu porös wird. Die wünschenswerthe Verlangsamung der Erhärtung wird besser durch Zusatz von anderen Substanzen, z. B. Gummi, Glycerin, Gelatin etc. erreicht, welche die momentane Vereinigung der einzelnen Gypskrystalle verhindern. Soll andererseits die Erhärtung beschleunigt werden, so bedient man sich hygroskopischer Substanzen. Die Stuccateure beabsichtigen nicht selten die Erhärtung in einem bestimmten Momente u. erreichen diesen Zweck dadurch, dass sie die Oberfläche des Breies mit Kochsalz, trocknem kohlens. Natron, wasserfreiem Kupfervitriol etc. bestreuen. Sog. verbrannter Gyps, welcher für sich nicht erhärtet, wird brauchbar durch Mischung mit gewöhnlichem Gyps, indem die Krystallisation des letzteren sich auf den ersteren überträgt; ja schon durch einfache Aneinanderlagerung beider tritt Erhärtung ein. Ein Gehalt von Aetzkalk im Gypse ist nützlich. Derselbe beschleunigt durch die Wärmeentwickelung, welche er bedingt, die Erhärtung und ertheilt der fertigen Masse eine grössere Härte, jedenfalls in Folge seiner Carbonisation an der Luft. Gewöhnliche Gypse, die 10 p. c. Kalk enthalten, geben sehr günstige Resultate; sie lassen sich leicht poliren und widerstehen den atmosphärischen Einflüssen. Vf. hat mit einem Gemenge von 75 p. c. Kalk Versuche gemacht und damit sehr harte Stücke erhalten, welche übrigens verhältnissmässig viel leichter waren, so dass man unter Umständen hiervon Nutzen ziehen könnte. (C. r. **79**. 658.)

P. Thibault, Ueber einen Apparat, welcher gestattet, das *Jod* aufzufangen, welches sich bei der *Fabrication von Superphosphat* entwickelt. (C. r. **79**. 384.)

E. V. Jahn, Ueber die *Darstellung des Vitriolöles* in Böhmen. (Pol. C.-Bl. **28**. 1032.)

H. Welti, Beitrag zur Kenntniss der *Pulverkohle*. (Pol. C.-Bl. **28**. 1043.)

W. Skey, Erzeugung *goldhaltiger Legirungen* auf nassem Wege durch Fällung mit Schwefelmetallen. (Chem. N. **30**. 151.)

P. Ebell, Der *Kupferrubin* und die verwandten Gattungen von Glas: Das Rubinglas als Lasur, Rubinglas durch Schmelzung, optisches Verhalten des Rubinglases, Hämatinon, Aventurin, Natur der Ausscheidungen aus den mit Kupfer rothgefärbten Gläsern. (Pol. J. **213**. 53. 131. 212. 321.)

Fr. Anthon, Ueber die *Absorption des Gypses durch die Knochenkohle*. (Pol. J. **213**. 159.)

E. J. Maumené, Ueber die Entwickeluug *rother Dämpfe* während des *Einkochens der Zuckersäfte*. Vf. hatte Gelegenheit, in einer Zuckerfabrik grössere Mengen rother Dämpfe zu beobachten in dem Augenblicke, wo man die Luftpumpen in Bewegung setzte, sowie im ganzen weiteren Verlaufe der Operation. Er schätzt die hierbei entweichenden Gasmengen auf 10—12 Kgrm. Die Gasentwickelung kann offenbar nur von einer Zersetzung der im Rübensafte enthaltenen Nitrate herrühren, und um zu erfahren, ob dieselbe unter dem Einfluss des Zuckers od. Nichtzuckers erfolgt, stellte er Versuche mit einer Lösung von reinem Candiszucker und verschiedenen Nitraten an. Weder Kali-, noch Natron-, Kalk- oder Magnesiasalze ergaben eine Einwirkung. Dagegen zersetzte sich salpeters. Ammoniak leicht und rasch, sobald die Temperatur auf 120—125° stieg. Zuerst färbte sich die Lösung tief

dunkelbraun und dann erfolgte plötzlich die Gasentwickelung. Die Nitrate sind daher für die Ausbeute in der Zuckerfabrication nachtheilig; jedenfalls tragen sie auch zur Melassenbildung bei. Nichts ist gefährlicher, als während des Einkochens Unterbrechungen eintreten zu lassen, durch welche die Temperatur auf 120—125° steigen könnte. Als Mittel zur Verminderung dieses Uebelstandes schlägt Vf. verlängerte Einwirkung des Kalkes bei der Scheidung vor, bis alle Ammoniaksalze zersetzt sind. (C. r. **79**. 663.)

E. Schulze und **M. Märcker**, Studien über den *Brennereiprocess*. Die schlechte Spiritusausbeute aus den im Sommer 1870 gewachsenen Materialien — Gerste u. Kartoffeln — gab den oben Genannten zunächst Veranlassung zur Ausführung ihrer Versuche. Es bestand die Absicht, nicht nur eine möglichst genaue Analyse der beim Brennereiprocesse zur Verwendung kommenden Materialien vorzunehmen, sowie auch die resultirenden Producte des Brennereibetriebes, Maische, Schlempe etc. auf ihre näheren Bestandtheile zu untersuchen, sondern es sollten namentlich auch die während des Maisch- und Gährungsprocesses vor sich gehenden Veränderungen dieser näheren Bestandtheile einem eingehenden Studium unterzogen werden. Obwohl nun diese Studien wegen äusserer Verhältnisse nicht ganz in der ausgedehnten Weise zur Ausführung gelangten, wie es beabsichtigt war, so bietet doch die in der Hauptsache zum Abschlusse gekommene Arbeit einen werthvollen Beitrag zur Lösung der in so vielen Punkten noch unaufgeklärten Frage, und es ergaben sich im Verlaufe derselben eine grosse Menge theoretisch wie praktisch wichtiger und interessanter Beobachtungen. Wir unterlassen daher, indem wir im Nachstehenden die Hauptresultate dieser Arbeit mittheilen, nicht, diejenigen unserer Leser, welche sich speciell für den Gegenstand interessiren, auf die ausführliche Originalabhandlung zu verweisen.

Was die Untersuchung der Kartoffeln betrifft, so fasst Märcker, welcher über die gemeinschaftliche Arbeit der oben Genannten referirt, die Resultate derselben in nachstehenden Sätzen zusammen: 1. „Der aus dem spec. Gewichte und aus der direct ausgeführten Trockenbestimmung berechnete Stärkemehlgehalt der Kartoffeln zeigte mit dem analytisch ermittelten Stärkemehlgehalte eine sehr annähernde Uebereinstimmung; es besitzt daher die Methode der Bestimmung des spec. Gewichtes zur Berechnung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln eine für die Praxis durchaus hinreichende Genauigkeit." 2. „Die Kartoffeln besassen ausser dem Stärkemehlgehalte 3,4—4,7 p. c. lösliche, nicht stärkemehlartige Stoffe. Der Vergleich zwischen den löslichen u. unlöslichen Stoffen zeigte, dass von dem Gesammtgehalte an stickstoffhaltigen Stoffen ungefähr 50 p. c. (46,7—62,6), von dem Gesammtgehalte an Mineralstoffen 94 p. c. (92,0—96,6) in Wasser löslich waren." 3. „Die löslichen stickstoffhaltigen Stoffe der Kartoffeln bestehen nur zum Theile aus coagulirbaren Eiweissstoffen; ihr dialytisches Verhalten gegen vegetabilisches Pergament lässt vermuthen, dass der grössere Theil derselben aus diffundirbaren und krystallisirenden Verbindungen besteht. Eine solche Verbindung wurde in Gestalt von Asparagin nachgewiesen und dargestellt." Bei einem derartigen Versuche konnten allerdings nur ca. 6 p. c. des diffundirbaren Stickstoffes in Form von Asparagin erhalten werden. Es kann jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass damit auch nicht annähernd die ganze Menge der im Diffusate des Kartoffelsaftes enthaltenen krystallisirenden Substanzen gewonnen ist, da die in grossem Ueberschusse anwesenden Mengen von Traubenzucker (30—40 p. c. des Wasserextractes) das Asparagin und andere krystallinische Substanzen durch ihre Gegenwart am Krystallisiren gehindert haben können. Es ist zu erwarten, dass die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung zu weiteren Resultaten führt, wenn man z. B. den Traubenzucker durch Gährung fortschafft etc. Es mag bemerkt werden, dass bei der Kartoffelschlempe die Darstellung von Asparagin auf dem Wege der Diffusion nicht gelungen ist. Ob nun das Asparagin im Verlaufe der Gährung zerstört ist, oder ob dasselbe durch die entstandenen Gährungsproducte nur am Krystallisiren gehindert ist, lassen die Vff. vorläufig dahingestellt sein. Da das Asparagin bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung in asparaginsaures und später in bernsteinsaures Ammoniak übergeführt wird, so hält Märcker die Zersetzung desselben auch bei der Alkoholgährung nicht für unmöglich. 4. „Die stickstofffreien löslichen Bestandtheile der Kartoffeln sind gleichfalls zum grössten Theile leicht diffundirbar. Es scheinen daher wesentliche Mengen von Pflanzengummi und löslichen Pectinstoffen in denselben nicht vorzukommen. Der Kohlensäuregehalt der Asche der löslichen Bestandtheile der Kartoffeln lässt vermuthen, dass ein Theil der löslichen stickstofffreien Bestandtheile durch Salze von Pflanzensäuren gebildet wird." 5. „Durch zweimonatliches Lagern (vom December bis Februar) waren in den Kartoffeln folgende Veränderungen vor sich gegangen: Die in Wasser löslichen Stoffe hatten eine Vermehrung von 3,44 auf 4,72 p. c. erfahren. Diese Vermehrung hatte ausschliesslich die stickstofffreien Stoffe, Pflanzensäuren etc. (0,36 auf 1,61 p. c.), und den Zucker (1,22 auf 1,52 p. c.) betroffen; dagegen war bei gleichem Gehalte an Gesammtstickstoff der Gehalt an löslichen stickstoffhaltigen Stoffen gesunken (1,02 auf 0,78 p. c.)" 6. „Vergleichende Untersuchungen der löslichen Stoffe von kranken und gesunden Kartoffeln hatten ergeben, dass ein wesentlicher Unterschied derselben in der Zusammensetzung nicht existirte. Allerdings fanden sich in den kranken Kartoffeln nachweisbare Mengen von Dextrin, welches in den gesunden Kartoffeln fehlte. Ob der in den kranken

Kartoffeln beobachtete Dextringehalt aber in allen Fällen charakteristisch ist, kann auf Grund der vorliegenden Untersuchung noch nicht entschieden werden."

Ein charakteristischer Unterschied scheint aber jedenfalls darin zu bestehen, dass die kranken Kartoffeln den gesunden im Gehalte an Trockensubstanz wesentlich nachstehen.

Was die während des Maischprocesses vor sich gehenden Veränderungen betrifft, so wurden die in nachfolgenden Sätzen zusammengefassten interessanten Beobachtungen gemacht:

1. „Bei den ausgeführten Versuchen gelang es fast vollständig, die Stärke des Maischgutes durch das im Vormaischprocesse zugesetzte Malz in Lösung zu bringen, wie sich aus der Bilanz für Versuch I und II ergiebt:

	Versuch I. Kilogrm.	Versuch II. Kilogrm.
Eingemaischte Stärke	284,93	288,48
In Zucker und Dextrin verwandelte Stärke	278,42	283,07
Deficit	6,51	5,41
	= 2,29 p. c.	= 1,88 p. c.

Hiernach betrug die unaufgeschlossene Stärke nur 1,88 pis 2,29 p. c. der Gesammtstärke der Maischmaterialien.

Dieses hier beobachtete günstige Verhältniss der Verzuckerung scheint jedoch bei anderen Versuchen wesentlich ungünstiger gewesen zu sein, da sich in der Literatur häufig dem widersprechende Angaben finden. Auch Märcker fand bei einem später von ihm ausgeführten Versuch, „dass dieses günstige Verhältniss der Aufschliessung der Stärke nicht immer erreicht werden zu können scheint; denn es hatten sich unter Umständen bis 8 p. c. der Stärke der Maischmaterialien der Aufschliesung durch die Diastase des Malzes entzogen."

2. „Die Diastase des Malzes äussert bei Temperaturen bis zu 65° C. eine Wirkung auf das Stärkemehl der Art, dass unter allen Verhältnissen neben Zucker eine gewisse Menge von Dextrin entsteht, welche dem Aequivalentverhältnisse von 1 : 1 entspricht. Dextrin u. Zucker scheinen, wenn sie in diesem Verhältnisse aus der Stärke entstehen, so aneinander gebunden zu sein, dass die Wirkung der Diastase auf die Stärke sich vorläufig mit der Bildung dieser Verbindung erschöpft hat, und dass die weitere Ueberführung von Dextrin in Zucker erst erfolgen kann, wenn eine entsprechende Zuckermasse auf irgend eine Weise (Vergährung etc.) zerstört ist. Auf die Verwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker influirt weder eine längere Einwirkung der Diastase, noch ein grösserer Ueberschuss von Diastase, noch eine verschiedene Concentration der Lösung, in welcher die Umwandlung der Stärke vor sich geht."

Dieser Satz, welcher sich auf eine Anzahl sehr exacter und in ihren Resultaten präciser Versuche stützt, wiederlegt ebenso die Beobachtung von Muskulus, wonach die Stärke in erster Einwirkung durch die Diastase immer in 2 Aequivalente Dextrin und 1 Aequivalent Zucker übergeführt werden soll, wie das fernere Resultat desselben Forschers, dass durch lange andauernde Einwirkung der Diastase die Stärke vollständig in Zucker überzuführen sei. Auch von den Beobachtungen Schwarzer's weichen die Beobachtungen der Vff. insofern ab, als derselbe fand, dass die Umsetzung der Stärke je nach der Temperatur in verschiedenen Verhältnissen stattfinde.

3. „Aus der Gesammtmenge der eingemaischten Stärke wurde ein Alkoholertrag erzielt, welcher ca. 70 p. c. des nach der theoretischen Zersetzung möglichen betrug. Dieses ungünstige Verhältniss wurde dadurch herbeigeführt, dass ein Theil der Stärke unverzuckert geblieben, ein Theil aber auch in einer anderen Richtung zersetzt war. Zieht man nur den in der Gährung zerstörten Stärkeantheil in Rechnung, so resultirt aus demselben eine Alkoholausbeute von 94 p. c. der theoretischen Zersetzung; es waren also 6 p. c. der Stärke im Gährungsprocesse einer secundären Zersetzung anheimgefallen."

4. „Im Verlaufe der Gährung wird durch die Nachwirkung der Diastase oder durch die löslichen Eiweissstoffe der Hefe der grösste Theil des neben dem Zucker in gleichem Aequivalentverhältnisse in der Maische gebildeten Dextrins in Zucker umgewandelt u. durch die Gährung zerstört. Aber es geschieht diese Ueberführung des Dextrins nicht in demselben Maasse, wie die Zerstörung des Zuckers durch die Gährung, und es überwiegt in Folge dessen in den vergohrenen Flässigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Dreifache."

5. Die im Brennereiprocesse entstandenen Säuren bestanden vorwiegend oder fast ausschliesslich aus Milch- und Essigsäure.

Die entstandene Essigsäuremenge hatte bei den zwei Kartoffelversuchen 2,25—3,16 p. c. der Alkoholausbeute in Anspruch genommen. Da die Verhältnisse dieser Versuche der Essigsäurebildung ungünstig waren, so ist anzunehmen, dass unter anderen Verhältnissen noch grössere Alkoholmengen durch Essigsäurebildung zerstört werden können. Die Be-

kämpfung dieses Feindes des Alkohols durch sorgfältige Reinhaltung von Gährgefässen u. Gährraum ist sehr wichtig."

6. „Ein Verlust an stickstoffhaltigen Nährstoffen durch die Gährung findet im Brennereiprocesse nicht oder doch nur in geringem Maasse Statt, so dass man bei möglichster Vermeidung mechanischer Verluste berechtigt ist, für Futterberechnungen die stickstoffhaltigen Nährstoffe der Maischmaterialien als auch in der Schlempe vollständig vorhanden in Rechnung zu ziehen."

7. „Die Löslichkeitsverhältnisse der Eiweissstoffe gestalteten sich bei den Versuchen mit Kartoffeln gegenüber denjenigen mit Roggen sehr verschieden. Während nämlich bei den Brennereiversuchen mit Kartoffeln ein wesentlicher Theil der in den Maischmaterialien enthaltenen Eiweissstoffe in unlösliche Form übergeführt wurde, nahm die Menge der löslichen Eiweissstoffe bei den Versuchen mit Roggen zu. Es ist dieses verschiedene Verhalten offenbar in einer Verschiedenheit der Eiweissstoffe des Roggens und der Kartoffeln gegenüber den in der Gährung gebildeten Säuren begründet."

8. „Durch Abschöpfen der Hefe (zur Presshefen-Fabrication) wurde bei den Versuchen mit Roggen ein Verlust an stickstoffhaltigen Nährstoffen von fast 25 p. c., ein Verlust an stickstofffreien Nährstoffen von 13 p. c. verursacht."

9. „Die Saccharometer-Angabe gestattet nur in unvergohrenen (süssen) Maischen einen ziemlich genauen Schluss auf den Gehalt der Maischen an Zucker und Dextrin; dagegen ist die Saccharometer-Angabe in stark vergohrenen Flüssigkeiten nicht ausreichend zur Gewinnung absoluter Zahlen, da in denselben nicht zuckerartige, zum Theil vor der Gährung in den Maischmaterialien vorhandene, zum Theil in der Gährung gebildete Stoffe die zuckerartigen Stoffe überwiegen. Es soll jedoch hierdurch der Werth der saccharometrischen Bestimmung für die Praxis keineswegs herabgesetzt werden, weil es im praktischen Betriebe wesentlich nur auf vergleichende Bestimmungen ankommt." (C.-Bl. für Agriculturchem.; Pol. C.-Bl. **28**. 1102.)

S. Friedländer, Ueber die theoretisch mögliche Ausbeute an *Alkohol aus Traubenzucker, Rohrzucker und Stärke*. Otto bezeichnet in seinem „Lehrbuche der rationellen Praxis der landwirthschaftl. Gewerbe" den Ertrag von 55 Quartprocenten vom Kilogramm Stärke als den „theoretischen" und nimmt 70—80 p. c. dieses Ertrages als die beim praktischen Betriebe zu erhaltende Ausbeute aus stärkehaltigen Materialien an, und diese letztere Annahme wird in allen neueren Publicationen immer wieder als die richtige reproducirt. Eine so bedeutend verringerte Annahme des theoretischen Ertrages hat aber für die Praxis ihre grossen Bedenken; man begnügt sich nämlich mit niedrigen Erträgen, indem man glaubt, dass man nicht mehr erreichen könne, und betrachtet die Angaben von höheren Erträgen als Uebertreibungen oder Irrthümer, weil sie sich scheinbar den theoretischen Werthen zu weit nähern. Verbesserungsvorschläge des bestehenden Verfahrens werden dann leicht zurückgewiesen werden; ein Brennereibesitzer, welcher aus dem Pfunde gemaischter Stärke 25 Quartprocente Alkohol, d. h. seiner Ansicht nach 91 p. c. der theoretisch zu erzielenden Menge erhält, wird natürlich nicht leicht glauben wollen, dass ein anderes Verfahren ihm mehr bieten könnte; er wird aber seine Ansicht leicht ändern, wenn er sieht, dass er bisher nur 83,8 p. c. der theoretischen Ausbeute erhielt. Es erscheint daher, besonders jetzt, wo neuere Verfahrungsarten, namentlich das Hollefreund'sche Verfahren, einen so erhöhten Ertrag versprechen, nothwendig, die wirkliche „theoretische" Ausbeute aus den verschiedenen Materialien festzustellen. Es wird dann jeder Brennereibesitzer die Vortheile, welche dieses oder ein anderes neues Verfahren ihm bieten kann, und die natürlich immer abhängig sind von dem mehr oder weniger rationellen früheren Betriebe der Brennerei, leicht ihrem wahren Werthe nach schätzen können. Im Allgemeinen wird man wohl 90 p. c. der theoretischen Ausbeute als die höchste in der Praxis erzielbare Menge anzunehmen haben.

Nach den Untersuchungen Pasteur's werden bei der Gährung ziemlich constant 4,2 p. c. des Traubenzuckers in Bernsteins. u. Glycerin umgewandelt; ausserdem wird ein sehr geringer Theil zur Bildung von Hefe-Cellulose und Fett verbraucht; bei einer Annahme von 4,5 p. c. wird auch dieser Verlust berücksichtigt sein. Nehmen wir also an, dass von 100 Kilogrm. Traubenzucker 95,5 Kilogrm. sich nach der bekannten Gleichung zu Kohlensäure und Alkohol umbilden, so geben

100 Kilogrm. Traubenzucker 48,8 Kilogrm. oder 61,46 Lit. Alkohol; 1 Kilogrm. Traubenzucker giebt also 61,46 Literprocente = 53,67 Quartproc. Alkohol.

19 Kilogrm. Rohrzucker entsprechen 20 Kilogrm. Traubenzucker; es giebt daher

1 Kilogrm. Rohrzucker 64,69 Literproc. oder 56,39 Quartproc. Alkohol. Da ferner 9 Kilogramm Stärke bei vollständiger Umwandlung 10 Kilogrm. Traubenzucker geben, so giebt

1 Kilogrm. Stärke 68,29 Literproc. oder 59,64 Quartproc. Alkohol.

Eine Ausbeute von 25 Quartprocenten pro Pfd. Stärke, wie man sie bei dem alten Maischverfahren bei sorgfältiger und guter Arbeit meist erzielt, entspricht somit 83,8 p. c. des theoretischen Ertrages. Das Hollefreund'sche Verfahren ergab in einem Versuche, über welchen Märcker berichtet, nicht 91,6, sondern nur 84,4 p. c. der theoretisch erzielbaren Menge, ein Ertrag, welcher sich auf 86,5 erhöht, wenn man für das angewendete Malz

den mittleren Gehalt von 60 p. c. Stärke für Darrmalz und 36 p. c. für Grünmalz annimmt; die 98 p. c. in einem aus Neudeck berichteten Falle (Der Landwirth 1873 Nr. 94) reduciren sich, wenn das dort ausser Acht gelassene Hefenmalz ebenfalls in Rechnung gezogen wird, auf 86,25 p. c. Es fallen somit Angaben, welche nach der früheren Annahme geradezu für unmöglich erklärt werden mussten, nicht nur in den Bereich des Möglichen und leicht Erreichbaren, sondern sie lassen sogar voraussetzen, dass eine Steigerung der bisherigen Erimmer noch möglich ist. (Der Landwirth; Pol. C.-Bl. **28**. 1117.)

E. Jacquemin, Ueber die directe Verbindung der *Chromsäure mit Wolle und Seide* und deren Anwendung in der Färberei, sowie zur *Untersuchung der Weine*. Vf. hat gefunden, dass die Chromsäure trotz ihres energischen Oxydationsvermögens die Fähigkeit besitzt sich direct mit der Wollen- und Seidenfaser zu verbinden, so dass diese Verbindung dem Waschen mit Seifenwasser widersteht. Man behandelt die zu färbende Wolle in einem Bade von 60°, welches etwas kohlensaures Natron enthält, um die Spuren von schwefliger Säure zu beseitigen, wäscht sie gut aus und bringt sie dann in ein Bad von Chromsäure, welches für jedes Kilogramm Wolle 60 Grm. zweifach-chroms. Kali, 60 Grm. Schwefelsäure (66° B.) und 40—50 Lit. Wasser enthält. Wenige Minuten genügen, um bei 30° schon eine strohgelbe Nüance zu erhalten; dunklere Nüancen erhält man, wenn man unter stetem Umrühren etwa 20 Minuten lang bis gegen 60° erhitzt. In beiden Fällen wird mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen. Baumwolle nimmt bei der gleichen Behandlung die Farbe nicht an, wodurch zugleich ein Mittel gegeben ist, um in weissen Wollen- und Seidenstoffen Baumwollenfaser zu entdecken. Die mit den thierischen Fasern verbundene Chromsäure besitzt noch einige charakteristische Eigenschaften: Sie verbindet sich in einer kalten Lösung von basisch essigsaurem Blei mit dem Bleioxyd, ohne sich von der Faser zu trennen und giebt damit eine lebhafte gelbe Färbung; sie wird durch schweflige Säure zu Chromoxyd reducirt, welches ebenfalls auf der Wolle haften bleibt, während in der Lösung Schwefelsäure vorhanden ist. Auf ein Cochenillebad wirkt die chromsäurehaltige Faser nicht ein, dagegen absorbirt sie die Anilinfarben unverändert; mit anderen Farbstoffen giebt sie entsprechende Nüancen, worüber Vf. sich ausführlicher äussert.

Bringt man mit Chromsäure gefärbte Wolle in natürlichen Wein und erhitzt eine Zeitlang, so entsteht eine hellbraune charakteristische Färbung, gleichgültig, welchen Ursprungs der Wein ist. Hiernach sowie auf Grund des vom Vf. näher angegebenen Verhaltens der gefärbten Wolle zu anderen Farbstoffen ist es möglich, *Verfälschungen des Weines* nachzuweisen. (C. r. **79**. 523.)

A. W. Hoffmann berichtet in einer Mittheilung an die Pariser Academie, dass die Entdecker der künstlichen Darstellung des Vanillins aus dem Cambialsafte der Coniferen, Tiemann u. Haarmann, eine Fabrik zur Benutzung dieser Erfindung errichtet haben. Der Saft eines Baumes von mittlerer Grösse liefert Vanillin im Werthe von 100 Frs.; das Holz erleidet durch die Extraction des Saftes keinen Schaden. (C. r. **79**. 635.)

Bereitung des *Parmesan-Käses (Formaggio di grana)*. (Pol. C.-Bl. **28**. 1055.)

Untersuchungen über die Lösungen *,

von

Berthelot.

II. *Krystallisation, Präcipitation.* — Die Abscheidung eines festen Salzes innerhalb einer verdünnten Lösung durch Krystallisation oder Präcipitation ist ein der Auflösung entgegengesetzter Vorgang: Es müssen also hierbei dieselben Wärmetönungen, aber mit entgegengesetztem Zeichen, auftreten, d. h. bei der Fällung muss bald eine Wärmeentwickelung, bald eine Wärmeabsorption stattfinden. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur Wärmeentwickelung eintritt, so muss sie in dem Maasse zunehmen, wie man die Anfangstemperatur erniedrigt, und abnehmen in dem Maasse, wie man diese erhöht. Bei einer gewissen Anfangstemperatur darf weder Wärmeentwickelung noch Absorption stattfinden; oberhalb derselben wird immer Absorption eintreten.

Wenn umgekehrt bei gewöhnlicher Temperatur durch Fällung Wärmeabsorption

* Forts. von S. 475.

eintritt, so nimmt diese in dem Maasse, wie die Anfangstemperatur steigt, zu, und mit der Erniedrigung der Anfangstemperatur ab, bis sie gleich Null wird und dann wieder in eine Wärmeentwickelung übergeht. Durch folgende Versuche wird dies bestätigt.

Bildung von schwefelsaurem Strontian durch Fällung. Man mischt eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Natron mit einer solchen von Chlorstrontium:

SO_4Na (1 Aeq.=2 Lit.) + SrCl (1 Aeq.=2 L.) = SO_4Sr gefällt + NaCl gelöst.

Als diese Reaction bei +13,9° ausgeführt wurde, erhielt man eine Wärmeentwickelung, welche für 1 Aeq. betrug +0,080 Cal.

Derselbe Versuch, bei +23,7° wiederholt, gab eine Wärmeabsorption von −0,282 Cal.

Hieraus geht hervor, dass innerhalb der genannten Temperaturen eine Umkehrung des thermischen Zeichens erfolgt. Nach den obigen Werthen wird die Function

$$U - V = -\frac{37}{1000}(T - t),$$

und bei 16—17° würde der thermische Effect gleich Null sein, d. h. bei dieser Temperatur geht die positive Wärmetönung in die negative über.

Bildung von schwefelsaurem Kalk durch Krystallisation. Wenn man verdünnte Lösungen von schwefels. Natron und Chlorcalcium mischt:

SO_4Na (1 Aeq.=2 Lit.) + CaCl (1 Aeq.=2 Lit.),

so tritt sogleich eine wahrnehmbare Wärmeabsorption ein, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Vf. fand

bei $+14_0$	−0,21
bei +23,7°	−0,24

Zahlen, deren Differenz innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Es ist wahrscheinlich, dass diese Erscheinung auf einen mehr oder weniger vollständigen Austausch der Basen und Säuren hinweist, in Folge dessen die Flüssigkeit nachher Chlornatrium und gelösten schwefelsauren Kalk enthält. Letzterer bleibt in diesem Zustande mehrere Minuten und man kann die Lösung während dieser Zeit als eine übersättigte ansehen; denn wenn man einen kleinen Krystall von schwefels. Kalk hineinbringt, so tritt sofort Krystallisation ein, und eine Minute, ja oft noch weniger Zeit, reicht hin, um die Fällung zu vollenden. Dieser zweite Theil des Vorganges ist nun aber je nach der Anfangstemperatur von einer positiven, nullgleichen oder negativen Wärmetönung begleitet. Vf. fand bei drei Versuchen für 1 Aeq. Niederschlag:

bei +14°	+0,360 Cal.
bei +23,7°	0,000 Cal.
bei +31,2°	−0,240 Cal.

Aus den beiden Grenzwerthen ergiebt sich:

$$U - V = -\frac{35}{1000}(T - t),$$

und der Punkt, bei welchem die Umkehrung stattfindet, entspricht +23,7°, was mit dem Versuche übereinstimmt.

Die Fällung des schwefelsauren Baryts, obgleich sie bei gewöhnlicher Temperatur unter grosser Wärmeentwickelung (+3,300 Cal. bei 8°) eintritt, ist doch hierdurch keineswegs charakterisirt; denn die Rechnung ergiebt, dass dieselbe Fällung bei 120—130° von gar keiner Wärmetönung und oberhalb dieser Temperatur von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass die Wärmetönung bei der Reaction der gelösten Körper in keiner directen Beziehung zu der gleichen Reaction der

entsprechenden trocknen Körper stattfindet. Die Rechnung ergiebt z. B. für die eben betrachteten Reactionen ohne Wasser:

$SO_4Na + SrCl = SO_4Sr + NaCl$	+ 7,100
$SO_4Na + CaCl = SO_4Ca + NaCl$	+11,100
$SO_4Na + BaCl = SO_4Ba + NaCl$	+ 4,900

und diese trotz der Aehnlichkeit der chemischen Vorgänge unter sich sehr ungleichen Wärmemengen bleiben nahezu dieselben, selbst wenn die Anfangstemperatur sich um 100° ändert, während unter gleichen Voraussetzungen bei den gelösten Körpern nicht nur die absoluten Werthe der Wärmetönungen vollständig geändert, sondern auch die Zeichen derselben umgekehrt werden können. Die Theorie ergiebt, dass die für den schwefelsauren Kalk und Strontian beobachteten Erscheinungen auch für die meisten wasserfreien Salze gelten, sobald diese sich aus verdünnten Lösungen abscheiden. Aber die Temperaturgrenzen, welche der Umkehrung des thermischen Zeichens entsprechen, sind meist der Art, dass man dabei keine calorimetrischen Messungen ausführen kann. Eine andere Reihe von Reactionen aber zeigt, dass trotz der Analogie derselben, dabei bald eine Absorption, bald eine Entwickelung von Wärme bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Dies gilt für die Carbonate bei 16°:

CO_3K	(1Äq.=2 L.)	+	BaCl	(1 Äq.=2 L.)	=	CO_3Ba	kryst.	+	KCl	gelöst	entw.	+0,850
CO_3K	„	„	+SrCl	„ „	=	CO_3Sr	„	+	KCl	„	„	+0,160
CO_3Na	„	„	+CaCl	„ „	=	CO_3Ca	„	+	NaCl	„	„	—0,570
CO_3Na	„	„	+MnCl	„ „	=	CO_3Mn	„	+	NaCl	„	„	—1,180

Es ergiebt sich auch hieraus, dass die Fällung eines Salzes weder durch das Zeichen noch durch die Grösse der Wärmetönungen bei der gegebenen Temperatur charakterisirt ist. Auch hier ändert sich übrigens die Erscheinung im Sinne der Theorie, wenn man die Anfangstemperatur ändert. Vf. fand z. B. für CO_3Na (1 Aeq. = 2 Lit.) + BaCl (1 Aeq. = 2 Lit.)

bei +15,6°	+0,720 Cal.
„ +24°	+0,420 „

Hier also findet eine Abnahme der Wärmeentwickelung Statt und aus dem sich dadurch ergebenden Werthe $U - V = -\frac{35}{1000}(T - t)$ berechnet sich der Nullpunkt bei +36°.

III. *Coagulation.* — Die Coagulation, d. h. die Trennung eines festen amorphen Körpers aus einer Flüssigkeit, innerhalb welcher er in dem eigenthümlichen Zustande enthalten war, den man Pseudosolution nennt, entspricht nicht nothwendig immer einer Wärmeentwickelung, wie aus folgendem Beispiele hervorgeht. Eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd zersetzt sich bekanntlich beim Erhitzen in freie Essigsäure und Eisenoxyd, welches in der Flüssigkeit im Zustande der Pseudosolution verbleibt: es geht durch das Filter, aber coagulirt durch Zusatz einer Salzlösung, z. B. von schwefels. Kali. Während dieser Coagulation hat Vf. bei +15° gefunden

$C_4H_4feO_4$ (1 Aeq. = 2 Lit.) vorher erhitzt + SO_4K (1 Aeq. = 2 Lit.) —0,160 Cal.

Es ist wahrscheinlich, dass diese Wärmeabsorption bei Erhöhung der Anfangstemperatur abnimmt und wohl später auch das Zeichen ändert.

IV. *Umwandlung eines amorphen Körpers in einen krystallisirten.* — Auch bei dieser Umwandlung kann sich das Zeichen der Wärmetönung mit der Anfangstemperatur ändern, wenn die specifische Wärme des krystallisirten Körpers nicht genau dieselbe ist, wie die des amorphen. Dasselbe gilt für die Metamorphose eines dimorphen Körpers, sobald er aus einer Krystallgestalt in die andere übergeht. Da es sich in diesem Falle meist um sehr geringe Wärmemengen handelt, so genügt

schon eine kleine Abweichung der spec. Wärme, um die Umkehrung des Zeichens zu ermöglichen. Dies ergiebt sich aus folgenden Beispielen: Amorpher und unlöslicher Schwefel aus Schwefelblumen geht bei 112° rasch in krystallisirbaren Schwefel über, wobei soviel Wärme entwickelt wird, dass ein Theil der Masse schmilzt (Ann. Chim. Phys. [3] **55**. 213). Dieselbe Umwandlung findet bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Statt. Nun aber ist bei +18,5° der thermische Effect gleich Null nach früheren Versuchen des Vfs. (Ann. Chim. Phys. [4] **26**. 468). Die Function $U - V$ ist daher negativ, wenn man von +112° zu +18° übergeht, d. h. die spec. Wärme des amorphen unlöslichen Schwefels ist grösser als die des octaëdrischen. Es scheint erlaubt, hieraus zu schliessen, dass unterhalb +18° bis 0° die entsprechende Umwandlung unter Wärmeabsorption von Statten geht, oder wenigstens vorauszusetzen, dass die spec. Wärme der beiden Schwefelmodificationen, welche zwischen 112 und 18° verschieden ist, unterhalb der letzteren Temperatur gleich wird.

Der Schwefel unterliegt noch anderen Modificationen, bei denen ebenfalls bald Absorption, bald Entwickelung von Wärme beobachtet wird. Der amorphe unlösliche Schwefel aus Schwefelblumen z. B. geht bei +48° in Berührung mit Schwefelwasserstoff in einen neuen Zustand, in löslichen amorphen Schwefel, über und zwar unter Entwickelung von Wärme (+2,7 Cal. per Kilogramm). Der letztere verwandelt sich bei derselben Temperatur innerhalb einiger Wochen in octaëdrischen Schwefel, wobei eine Wärmeabsorption eintritt (—2,6 Cal. per Kilogramm). Hiernach ist die Krystallisation eines amorphen Körpers oft eine Zustandsänderung, welche der eigentlichen chemischen Reaction fern und von der Art der Schmelzung oder Verdampfung ist und mit Nothwendigkeit eintritt, welches auch das thermische Zeichen sei. Vf. erinnert daran, dass die Carbonate der Erden oft amorph niederfallen und dann nach einigen Augenblicken krystallisiren. Bei den Carbonaten des Strontians, des Baryts nnd des Mangans hat er bei diesem Uebergange eine Wärmeentwickelung beobachtet. Er hat auch einige Versuche mit kohlens. Baryt ausgeführt, um die Fällung im amorphen Zustande und die darauf folgende Krystallisation bei zwei verschiedenen Temperaturen zu studiren. Diese Versuche sind sehr delicater Art; es scheint aus ihnen hervorzugehen, dass eine Temperaturerhöhung zugleich die bei der Bildung des amorphen Niederschlages und die bei der darauf folgenden krystallinischen Metamorphose entwickelte Wärme vermehre.

V. *Verdünnung.* — Vf. hat principiell festgestellt, dass bei der Verdünnung einer und derselben Salzlösung bald Wärmeabsorption, bald Wärmeentwickelung eintritt, je nach der Anfangstemperatur, bei welcher man arbeitet. Dies folgt daraus, dass die specifische Wärme einer verdünnten Salzlösung fast immer geringer ist, als die Summe der spec. Wärmen der concentrirten Salzlösungen und des hinzugefügten Wassers. Vf. hat hierfür die Formeln (6), (7) u. (11) gegeben (C.-Bl. 1874. 463 und 472), welche die Aenderungen der Wärmetönung angeben. Es folgen die Versuche zur Stütze dieser Ansicht (s. nächste Nummer).

(Schluss folgt)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das egyptische Blau, von H. DE FONTENAY. Diese seit den ältesten Zeiten den Egyptern bekannte Malerfarbe wurde folgendermaassen zusammengesetzt gefunden: 70,25 Kieselsäure, 16,44 Kupferoxyd, 2,36 Eisenoxyd und Thonerde, 8,35 Kalk und 2,83 Natron. Nachgebildet wurde dieselbe durch Glühen eines Gemenges von 70 Thln. Sand, 15 Kupferoxyd, 25 Kreide, 6 trocknes Natriumcarbonat. Bei zu starkem Feuer wird die Masse schmutziggrün, dann braun und schmilzt endlich zu einem schwarzen Glase. (Ber. Chem. Ges. 7. 595.)

Technische Notizen.

Austrocknen von Neubauten. Es ist eine ziemlich alte Erfahrung, dass zum Austrocknen des Kalkputzes in neuen Gebäuden sich am besten das Verbrennen von Holzkohle in offenen Oefen eignet. Der Grund dafür ist ein sehr einfacher: Bekanntlich beobachtet man vielfach in neugebauten Häusern und namentlich in den bewohnten Räumen, dass die Wände, wenngleich man sie vor dem Beziehen längere Zeit der Luftcirculation überlassen oder durch wiederholtes Feuern in den Oefen gehörig erwärmt hat und dieselben ganz trocken erscheinen, doch sehr bald sich als feucht erweisen und durch Ausschwitzen an den Möbeln, Tapeten etc. Schaden verursachen, abgesehen von dem nachtheiligen Einflusse auf die Gesundheit der Bewohner. Es liegt dies aber lediglich daran, dass durch Luftwechsel und Erwärmung wohl das mechanisch gebundene Wasser des Kalkputzes, nicht aber das noch in grossen Quantitäten vorhandene chemisch gebundene Wasser des Kalkhydrates entfernt werden kann. Denn werden scheinbar ganz trockne Räumlichkeiten bezogen, so wirkt sehr bald die durch den Aufenthalt lebender Wesen ausgeathmete und anderweitig producirte Kohlens. zersetzend auf das Kalkhydrat ein, indem sie sich mit dem Kalke zu wasserfreiem kohlens. Kalke verbindet, wodurch ein allmäliges Freiwerden des Wassers verursacht wird. Dieses entbundene Wasser ist aber jene lästige Feuchtigkeit, die sich sehr bald beim Bewohnen neugebauter Räumlichkeiten in höchst schädlicher Weise zeigt. Will man daher solche Räume gründlich und schnell austrocknen, so ist das einfachste u. beste Mittel dasjenige, dass man darin eine tüchtige Kohlensäureentwickelung hervorruft, und zwar geschah dies bisher einfach dadurch, dass man in den zu trocknenden Localitäten in einem offenen Ofen ein Quantum Holzkohle entzündete und bei gut verschlossenen Thüren u. Fenstern verbrennen liess. War sämmtliche Holzkohle verbrannt, so öffnete man Thür u. Fenster, hierdurch wurde Luftzug erzeugt u. das durch die Kohlens. aus dem Kalkhydrat ausgetriebene Wasser entfernt. Diese Manipulation wiederholte man mehrere Male und erzielte auf diese Weise ein Austrocknen der Wände, wie es durch blossen Luftwechsel u. Wärme niemals erreicht werden kann. — Auf Grund dieses Principes hat man neuerdings ein Mittel ausfindig gemacht, womit es gelingt, den genannten Zweck auf viel bequemere Weise zu erreichen, indem man statt der blossen Holzkohlen, wie sie die Meiler u. Holzverkohlungsanstalten liefern, die sog. Holzkohlen-Briquettes, verwendet. Dieselben bestehen aus pulverisirter Holzkohle, welche unter Zusatz von Salpeter und einem Bindemittel zu ziegelsteinartigen Stücken gepresst und getrocknet werden. Diese so präparirte comprimirte Kohle findet in neuerer Zeit vielfach vortheilhafte Anwendung zur Heizung von Eisenbahnwagencoupés, namentlich auf den meisten preussischen Bahnen; sie eignen sich aber auch durch die Art ihrer Zusammensetzung zum Trocknen der Wände neu gebauter Localitäten. Zu diesem Behufe werden die Briquettes auf eine Unterlage von Ziegelsteinen oder noch besser auf eiserne Drahtgitter gelegt und an den Enden entzündet; sie glimmen so längere Zeit gleichmässig fort unter Entwickelung von Kohlensäure u. wirken daher genau in der vorher beschriebenen Weise wie die blosse Holzkohle. Ihr Vortheil gegen Holzkohle besteht aber hauptsächlich darin, dass die Manipulation weit reinlicher und sicherer ist; sie bedürfen keinerlei Beaufsichtigung, da sie ruhig bis zu Ende fortbrennen und man hat nicht zu befürchten, dass sie, wie etwa die Holzkohle, durch vorzeitiges Erlöschen wirkungslos werden, oder durch zu starke Erhitzung irgend welche Feuersgefahr hervorgerufen werden könnte. Ueberdies ist man auch nicht genöthigt, während des Trocknens das Local, welches mit Kohlensäure gefüllt ist, wiederholt zu betreten, um neues Brennmaterial aufzugeben, da man gleich im Vorhinein das nöthige Quantum Briquettes in Brand setzen kann.

Die chemische Fabrik von Gebr. DOLLFUS in Chemnitz producirt seit mehreren Jahren Holzkohlen-Briquettes, welche mit Vortheil bei der königl. sächs. Staatsbahn seit mehreren Wintern zur Heizung von Personenwagen benutzt werden und eignet sich das Fabrikat genannter Firma nach den damit angestellten Versuchen ganz vorzüglich auch zum Trocknen der Kalkwände neu gebauter Häuser. Die Dollfus'schen Briquettes kosten pro 50 Kil. 5 Thlr. ab Fabrik u. genügen ca. 100 Kil. derselben, um die Räume grösserer Neubauten in kurzer Zeit völlig zu trocknen. (D. Ind.-Z. 1874. 288.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 42. **Chemisches** 21. October 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Lösungen, von BERTHELOT. (Schluss). — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper*: 8. Isosterismus der wasserfreien Sulphate des Magnesiums, Zinks und Kupfers mit dem Anhydrit; 9. Isosterismus der entsprechenden Sulphate und Seleniate von Magnesium, Zink, Kupfer, Kobalt und Eisen; 10. Isosterismus mehrerer wasserfreier Kaliumdoppelsulphate der Metalle der Magnesiumreihe; 11. Gleichheit des Volummaasses der wasserfreien Carbonate u. Sulphate der Metalle der Magnesiumgruppe; 12. Gleichheit des Volummaasses der wasserfreien Kaliumdoppelsulphate mit dem Kaliumsulphate und den rhombischen Carbonaten u. Sulphaten. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1115.)

3. Anorganische Chemie.

W. Spring, Weitere Beiträge zur Kenntniss der *Polythionsäuren*: Organische Unterschwefligsäuren, unterschweflige Säure, Trithionsäure, Synthesen und Spaltungen der Polythionsäuren, organische Polythionsäuren. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1157.)

A. Basarow, Ueber die *Fluorborsäure* und ihre Salze. Vf. hat seine Untersuchungen über die Fluorborsäure fortgesetzt (C.-Bl. 1874. 306) und die Nichtexistenz derselben auch durch die Nichtexistenz der Salze bestätigt. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1121.)

E. Pollacci, Ueber die Bildung von *Gyps* in einem mit Wasser befeuchteten Gemenge von Schwefel und Calciumcarbonat. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1295.)

H. E. Roscoe, Ueber ein neues *Uranchlorid*, das *Uranpentachlorid*, UCl_5. Dieses entsteht, wenn man trocknes Chlor über ein mässig erhitztes Gemisch von reiner Kohle und irgend einem Oxyde oder Oxychloride des Urans leitet. Es existirt in zwei verschiedenen Zuständen. Lässt man das Chlor recht langsam zutreten, so erhält man lange nadelförmige, dunkle Krystalle, welche im auffallenden Lichte metallgrün u. im durchscheinenden prachtvoll rubinroth erscheinen. Wird das Chlor aber schnell eingeleitet, so entsteht ein braunes, leicht bewegliches Pulver. Die prachtvollen Oktaëder des Tetrachlorids (UCl_4) setzen sich in dem der erhitzten Mischung zunächst liegenden Theile der Röhren ab. In einiger Entfernung davon findet man die dunkeln Nadeln des Pentachlorids gemischt mit mehr oder weniger des braunen Pulvers, welches indessen zum grössten Theile bis zum entferntesten Theile der Röhre fortgeführt wird. Uranpentachlorid ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit. In Wasser löst es sich mit zischendem Geräusche und unter Bildung von Salzsäuredämpfen. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1131.)

A. Michaelis und **O. Schumann,** Zur Constitution der *Bleikammerkrystalle*. Die Vff. haben durch Versuche die Richtigkeit der für die Bleikammerkrystalle gewöhnlich angenommenen Formel $SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$ bestätigt. Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid zer-

setzen sie sich der Hauptsache nach in Sulphurylhydroxylchlorid, Nitroxylchlorid und Phosphoroxychlorid nach

$$SO_2.NO_2.OH + PCl_5 = SO_2.Cl.OH + NOCl_2 + POCl_3.$$

Der passende Name für die Bleikammerkrystalle dürfte daher *Nitrosulphonsäure* sein. Neben dieser Hauptreaction verläuft noch eine andere, bei welcher Metaphosphorsäure und Nitrosulphonanhydrid auftreten. Diese Reaction wurde durch besondere Versuche aufgeklärt, aus denen sich ergab, dass durch die eintretende Erwärmung allein ein Theil der Nitrosulphonsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Nitrosulphonsäureanhydrid zerfällt, worauf dann aus ersterer und gebildetem Phosphoroxychloride Metaphosphorsäure und Hydroxylchlorid entstehen. Das *Nitrosulphonsäureanhydrid*, welches leicht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäureanhydrid erhalten wird, ist eine sehr schöne, gegen 360° unzersetzt destillirbare Substanz, über welche Vf. noch weitere Untersuchungen anstellen wird. (Ber. Chem. Ges. **7**, 1075.)

Schuttleworth, Die Darstellung von *Hydrarg. bijod. rubrum.* Zufriedenstellende Resultate erhielt Vf., indem er 4 Thle. Quecksilberchlorid in 64 Thln. kaltem Wasser löste u. Jodkaliumlösung (4,9 Thle. in 10 Thln. Wasser) zusetzte. Die Ausbeute war 6,7 Thle. und entspricht nahezu der theoretischen Menge. (Arch. Pharm. [3] **5**. 208.)

S. Kalischer, Ueber einige *japanesische Legirungen.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1113)

4. Organische Chemie.

E. Erlenmeyer und **O. Sigel,** Ueber das *Nitril und das Amid der Hydroxycaprylsäure* und das *Amid der Amidocaprylsäure.* Das Nitril der Hydroxycaprylsäure entsteht als Zwischenproduct bei der Darstellung derselben aus Oenanthol (vgl. 391) und Blausäure. Man gewinnt es ziemlich leicht rein als eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, die auf Wasser schwimmt und darin nur sehr wenig löslich ist, sich dagegen sehr leicht in Alkohol und in Aether löst. Mit rauchender Salzsäure bildet das Nitril unter starker Wärmeentwickelung eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Breie von weissen atlasglänzenden Krystallblättchen erstarrt. Die Analyse und das Verhalten dieser Krystalle liessen sie als das Amid der Hydroxycaprylsäure erkennen. Dasselbe schmilzt bei 150°, ist in Wasser sehr wenig, leichter löslich in Alkohol und Aether.

Das Nitril der Amidocaprylsäure konnten die Vff. bis jetzt nicht im Zustande vollkommener Reinheit gewinnen, da sich bei der Einwirkung von Blausäure auf Oenantholammoniak neben dem ölförmigen Hauptproducte immer braune flockige Nebenproducte bilden. Um das Amid der Amidocaprylsäure darzustellen, wurde das rohe Nitril bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salzsäure behandelt. Es bildete sich nach und nach ein Krystallbrei, der beim Uebergiessen mit Ammoniak zum grösseren Theile in Lösung ging. Die filtrirte Lösung gab an Aether eine stark alkalisch reagirende Base ab, welche sehr begierig Kohlensäure aus der Luft einzieht. Beim Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Lösung der Basis scheiden sich in Wasser schwer lösliche Krystalle aus, welche das orthokohlensaure Salz des Amidocaprylsäureamides zu sein scheinen; wenigstens sprechen dafür die Resultate, welche bei der Kohlen-, Wasser- und Stickstoff- und bei der Kohlensäurebestimmung erhalten wurden. Das salzs. Salz ist krystallisirt, bildet aber mit Platinchlorid kein Doppelsalz. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1108.)

L. Henry, Untersuchungen über *Glycerinderivate:* Ueber die Producte, welche durch *Addition von unterchloriger Säure zu Allylabkömmlingen* entstehen. Allylalkohol u. unterchlorige Säure geben das Monochlorhydrin des Glycerins, $C_3H_5(OH)_2Cl$; Allyläthyläther bei gleicher Behandlung einen Aethyläther des Glycerinmonochlorhydrins, $C_3H_5(OC_2H_5)(OH)Cl$, welcher mit Kalihydrat Aethylglycid giebt; essigsaures Allyl und unterchlorige Säure geben ein Monochloracetin des Glycerins, $C_3H_5(C_2H_3O_2)Cl(OH)$; mit Allylbromür wird ein Chlorbromhydrin des Glycerins, $C_3H_5Br(OH)Cl$, und mit Allylchlorür ein Dichlorhydrin, $(C_3H_5)Cl(OH)Cl$, erhalten. Das letztgenannte geht durch Oxydation mit Salpetersäure in Dichlorpropionsäure über. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 185; vergl. auch C.-Bl. 1874. 323.)

C. Engler und **H. Bethge,** Ueber verschiedene *Derivate des Acetophenolalkoholes* und einiger anderen *Ketonalkohole.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1125.)

C. Schorlemmer, Ueber *Methylhexylcarbinol.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1129.)

L. Henry, Ueber *Akroleïndibromid.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1112.)

E. Erlenmeyer und **O. Sigel,** Ueber ein wahres *Leucinsäurenitril* und die daraus entstehende *Leucinsäure.* Durch Vereinigung von Blausäure mit Amylaldehyd (aus Gährungsalkohol) haben die Vff. ein wahres Leucinsäurenitril erhalten, das sich sehr wesentlich von dem von Bopp entdeckten sogen. Leucinsäurenitril unterscheidet. Das wahre Nitril stellt ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel dar, das auf Wasser schwimmt, aber darin nicht unlöslich ist. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen. Bei der Wärme des Wasserbades erleidet es keine Veränderung, aber es lässt sich nicht destilliren, da es sich bei höherer Temperatur in Blausäure u. Amylaldehyd spaltet. An Wasser giebt es keine Blausäure ab, wohl aber an Kalilauge und an Sodalösung. Durch rauchende

Salzsäure wird es ganz glatt in Salmiak und Leucinsäure zersetzt. Die Constitution dieses Leucinsäurenitrils und der daraus entstehenden Leucinsäure drücken die Vff. durch folgende Formeln aus:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{—}CHOH\text{—}CN \quad \text{u.} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\text{—}CHOH\text{—}COOH.$$

(Ber. Chem. Ges. 7. 1109.)

C. Bischoff, Ueber die Verbindungen der *Urethane mit den Aldehyden*. Vf. hat folgende Körper auf einander einwirken lassen: Zimmtaldehyd und Aethylurethan; salicylige Säure, anisylige Säure und Furfurol auf Urethan; Aldehyd und Bittermandelöl auf Propylurethan; Valeral und Xanthogenamid. (Ber. Chem. Ges. 7. 1078.)

H. Hübner, Bemerkung zu der Mittheilung von H. E. Armstrong und E. W. Prevost: „Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden *Nitrophenols gegen Brom und Chlor*." (Ber. Chem. Ges. 7. 1087.)

E. Ostermayer, Ueber einige Derivate des *Phenanthrens*. Es ist dem Vf. gelungen, das Phenanthren aus dem Rohanthracen durch fractionirte Destillation rasch und in grossen Mengen zu isoliren, allerdings mit Verlust geringer Mengen desselben. Unterwirft man nämlich das Rohanthracen der Destillation und sammelt das von 320—350° übergehende Product, so erhält man, wenn die Destillation langsam bewerkstelligt wird, ein Destillat, das bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schon fast vollständig reines Phenanthren liefert; hierbei ist es gut, das Destillat zunächst mit viel heissem Alkohol auszukochen u. die erste Krystallisation dieser Lösung zu übergehen, da sie hauptsächlich aus Anthracen besteht. Die Mutterlauge enthält beinahe die ganze Menge Phenanthren und ergiebt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein Product von 98 bis 100° Schmelzpunkt. Folgende Derivate wurden dargestellt: Gebromtes Phenanthrenchinon, Dibromdiphens., $C_{14}H_8Br_2O_4$. Diphensäure-Aethyläther, $C_{12}H_8(COOC_2H_5)_2$. (Ber. Chem. Ges. 7. 1089.)

M. Blumenthal, Ueber *Acenaphtylen*. So nennt Vf. den von Behr u. van Dorp (C.-Bl. 1873. 567) durch Ueberleiten von Acenaphten über glühendes Bleioxyd nach $C_{12}H_{10} - H_2 = C_{12}H_8$ erhaltenen Kohlenwasserstoff. Derselbe wurde in grösseren Mengen rein dargestellt und in seinem Verhalten genauer studirt. Er giebt eine schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung, $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3OH$, die bei 201—202° schmilzt. Bei der Oxydation liefert das Acenaphtylen *Naphtalsäure* (welche schon beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen in ihr Anhydrid übergeht); mit Natriumamalgam geht es in Acenaphten über.

Seine Constitutionsformel ist, wie schon Behr und van Dorp angegeben haben, $C_{10}H_6\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}$.

Es verbindet sich direct mit Brom zu $C_{10}H_6\begin{matrix}CHBr\\|\\CHBr\end{matrix}$; dieses Bromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab und wird zu *Monobromacenaphtylen*, $C_{10}H_6\begin{matrix}CH\\\|\\CBr\end{matrix}$, welches eine in schönen gelben Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung giebt. — Das Bromadditionsproduct geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Acenaphten über. — Das Monobromacenaphtylen giebt mit Brom behandelt eine Dibromverbindung, $C_{12}H_8Br_2$.

Schliesslich war es von Interesse zu untersuchen, ob Acenaphten durch Bromsubstitution dieselben Verbindungen liefern könnte, welche durch Addition von Brom zu Acenaphtylen entstehen. Deshalb wurde Acenaphten mit 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff zusammengebracht. Man erhielt eine in schönen weissen Krystallen auftretende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_8Br_6 = C_{12}H_8Br_2.Br_4$. Diese Verbindung entsteht in ähnlicher Weise aus Acenaphten, wie das Bromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_2\,Br_4$, aus Anthracen (Graebe u. Liebermann). Die Entstehung des *Bromacenaphtentetrabromids* liesse sich daher durch folgende Gleichungen erklären:

$$C_{12}H_{10} + 4Br = C_{12}H_8Br_2 + 2HBr$$
$$C_{12}H_8Br_2 + Br_2 = C_{12}H_8Br_2.Br_4.$$

Es wurde deshalb Acenaphten mit 1 Mol. Brom in Aether zusammengebracht, da bei dem vorigen Versuche das zuerst gebildete Dibromacenaphten sich mit 2 Mol. Brom verbindet. Unter Bromwasserstoffentwickelung entsteht einfach gebromtes Acenaphten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen Tafeln. Schmelzp. 52—53°. Um zu entscheiden, wo das Brom in dieser Verbindung sich befinde, wurde mit chroms. Kali und Schwefelsäure oxydirt. Die erhaltene Säure ist *Monobromnaphtalsäure*. Das gebromte Acenaphten besitzt also die Constitution $C_{10}H_6Br\begin{matrix}CH_2\\\cdot\\CH_2\end{matrix}$. Die Monobromnaphtalsäure, $C_{10}H_5Br\begin{matrix}CO_2H\\\\CO_2H\end{matrix}$, krystallisirt aus Benzol in schönen weissen Nadeln. Schmelzp. 210°. Beim Kochen mit Ammo-

niak entsteht das Imid, $C_{10}H_5Br \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle NH$. Dasselbe sublimirt in gelben Säulen. Der Schmelzpunkt liegt jedenfalls über 265°. Die Bromnaphtalsäure bildet ebenfalls ein Anhydrid, das auch schon nach längerer Zeit im Vacuum entsteht. Sie verhält sich darin der Naphtalsäure analog. Der Eintritt des Broms verzögert indess hier die Anhydridbildung. Bei 0,5 Grm. brauchte man 14 Tage. (Ber. Chem. Ges. 7. 1092.)

F. C. Lorenz, Darstellungsweise und neue Verbindungen des *Stilbens*. Vf. hat die Versuche von Behr und van Dorp zur Darstellung des Stilbens durch Ueberleiten von Toluol über glühendes Bleioxyd in grösserem Massstabe wiederholt und gefunden, dass dabei folgende Kohlenwasserstoffe entstehen: Diphenyl, Phenanthren, Anthracen und flüssige Kohlenwasserstoffe, welche wahrscheinlich aus Ditolyl bestehen. Benzyltoluol u. Naphtalin konnten trotz wiederholter Prüfung nicht nachgewiesen werden. — Durch Behandlung des Stilbens mit rauchender Salpetersäure erhielt Vf. ein bisher unbekanntes Stilbenderivat von der Formel $C_{14}H_{11}N_3O_8$, welches in Nadeln krystallisirt und bei 220° unter Entweichen von rothen Dämpfen schmilzt, und in Benzol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Kocht man dasselbe einige Zeit lang mit Alkohol, so löst es sich schliesslich auf und ist dann in eine andere Verbindung verwandelt. Dieselbe krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols in schönen seideglänzenden gelben Nadeln, schmilzt unter allmäligem Erweichen zwischen 60 und 70° C. ohne Zersetzung und ist löslich in Aether und Alkohol. Die Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{22}N_6O_4$. (Ber. Chem. Ges. 7. 1096.)

C. Liebermann, Ueber die aus *aromatischen Oxyverbindungen und salpetriger Säure* entstehenden *Farbstoffe*. In Folge der Arbeit von Baeyer und Caro (C.-Bl. 1874. 548) sieht sich Vf. veranlasst, die Resultate, die er in Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (C.-Bl. 1874. 279) erhalten hat, zu veröffentlichen. Er beschreibt die Darstellung der aus Phenol, Orcin und Thymol durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure erhaltenen Farbstoffe und giebt deren Zusammensetzung an. (Ber. Chem. Ges. 7. 1098.)

St. Cannizzaro und Amato, Ueber die Wirkung von *Jodwasserstoff auf Santonsäure* und über *Metasantonin*. In Fortsetzung der Untersuchungen über das Santonin (C.-Bl. 1874. 266) beschreiben die Vf. zunächst die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Santonsäure. Hierbei entsteht ein Kohlenwasserstoff und ein Jodür. Jener ist leichter als Wasser, siedet bei 110—112° (bei 5 Mm. Druck) oder bei 235—245° (bei gewöhnlichem Luftdruck). Seine Formel scheint $C_{15}H_{32}$ zu sein. Das Jodür siedet bei 143—145° (bei 5 Mm. Druck) und zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdrucke, wobei sich ein Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{24}$, entwickelt. Die Zusammensetzung des Jodürs scheint $C_{15}H_{23}J$ zu sein. — Bei der Behandlung der Santonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor erhielt Vf. eine in Nadeln und Prismen krystallisirende Substanz, welche unter einem Drucke von 10 Mm. bei 160,5° schmilzt u. unverändert zwischen 238 und 240° überdestillirt; dieselbe ist in Aether, Alkohol und Wasser löslich, an der Luft und am Tageslichte unveränderlich in einer siedenden Kalilösung löslich u. daraus beim Abkühlen wieder krystallisirend. Sie hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel des Santonins, $C_{15}H_{18}O_3$, und wird von den Vff. vorläufig *Metasantonin* genannt. (Ber. Chem. Ges. 7. 1103.)

H. R. Bauer, Ueber eine Verbindung des *Coniins mit Jod*. Vf. löste Coniin in Alkohol auf und versetzte es tropfenweise mit weingeistiger Jodlösung, jedoch nicht mit so viel, dass das Coniin vollständig ausgefällt wurde, sondern noch ein Ueberschuss in Lösung blieb. Es entstand Anfangs eine Trübung, die jedoch bald wieder verschwand. In gelinder Wärme wurde der Alkohol abgedunstet und es blieb eine schwach gelblich gefärbte Masse zurück, intensiv nach Coniin riechend, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether u. Chloroform, nicht löslich in Benzol, kaltem wie kochendem, spurenweise nur löslich in Schwefelkohlenstoff. Der schwach gelb gefärbte Rückstand, in Wasser gelöst, lässt nach wochenlangem Stehen über Chlorcalcium Krystalle niederfallen, vollkommen ausgebildete Oktaeder von ziemlicher Grösse, schwach gelb gefärbt, nach Coniin riechend. Die Krystalle lassen sich auch aus Aether umkrystallisiren, man erhält in diesem Falle sternförmig vereinigte Gruppen. Die Krystalle wurden im Vacuum vollständig getrocknet und dann deren Analyse unternommen. Verschiedene Analysen ergaben im Mittel 57,37 p. c. Jod auf 42,36 p. c. Coniin. Für die Formel $3(C_8H_{15}N)_3HJ,J_3$ berechnet sich der Jodgehalt zu 57,466 p. c. Jod. (Arch. Pharm. [3] 5. 214.)

F. de Lalande, *Synthese des Purpurins*. Vf. lässt ein versiegeltes Packet eröffnen, welches er am 29. Juni 1874 der Pariser Akad. übergeben hat. Der Inhalt ist folgender. Verschiedene Ursachen haben den Vf. zu der Ansicht veranlasst, dass das Purpurin nicht, wie man meist annimmt, das Trioxyanthrachinon ist und dass das Sauerstoffatom, welches es mehr enthält als das Alizarin, nicht einer Hydroxylgruppe angehört, sondern vielleicht durch einfache Oxydation in das Molekül des Alizarins eingeführt sein kann. Er hat deshalb Alizarin, welches völlig frei von Purpurin war, unter verschiedenen Umständen mit oxydirenden Substanzen behandelt, und es ist ihm in der That gelungen, Purpurin auf diesem Wege synthetisch zu erzeugen. Zu 8—10 Thln. conc. Schwefelsäure setzte er 1 Thl. trocknes

pulverisirtes Alizarin und 1 Thl. trockne Arsensäure oder Mangansuperoxyd. Die Temperatur wird allmälig gesteigert auf 150—160°, bis ein Tropfen des Gemenges, in schwach alkalisches Wasser gebracht, die rothe Färbung des Purpurins erzeugt. Die Masse wird darauf mit viel Wasser behandelt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, in einer hinreichenden Menge gesättigter Alaunlösung aufgelöst und durch Zusatz einer Säure wieder niedergeschlagen. Durch eine abermalige Behandlung mit Alaun u. Krystallisation aus überhitztem Wasser lässt sich das Purpurin vollständig reinigen. Die Analyse ergab $C_{14}H_8O_5$. Die Eigenschaften des Körpers gestatten keinen Zweifel an der Identität desselben mit dem natürlichen Purpurin; Beide geben dieselben Färbungen mit Alkalien, lösen sich in den gleichen Reagentien auf, geben mit Alaun dieselbe nelkenfarbig fluorescirende Flüssigkeit und ertheilen auch gebeizten Stoffen die gleichen Farben. (C. r. 79. 669.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Trojanowsky, Chemische Untersuchung der *Zimmt- und Cassiarinden*. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **13**. 418.)

Aug. Almén, Ueber die *Aufbewahrung von Infusen, Decocten und Nahrungsmitteln* unter Baumwolle. (Arch. Pharm. [3] **5**. 217.)

E. Mathieu und **V. Urbain**, Ueber die Rolle der Gase bei der *Coagulation des Blutes*. (C. r. **79**. 665. 698.)

Fordos, Ueber die Einwirkung verschiedener *Nahrungsmittel oder Medicamente auf bleihaltiges Zinn*. (C. r. **79**. 678.)

Alb. Schmidt, Ueber die *Dissociation des Sauerstoffhämoglobins*. (Med. C.-Bl. 1874. 725.)

G. Bunge, Ethnologischer Nachtrag zur Abhandlung über die *Bedeutung des Kochsalzes und das Verhalten der Kalisalze im menschlichen Organismus*. Vf. weist durch zahlreiche Citate nach, dass alle uncivilisirten Völkerschaften, die sich ausschliesslich von Fleisch und Fischen ernähren, den Gebrauch des Salzes verschmähen, alle mit rein vegetabilischer Nahrung den Gebrauch desselben kennen und schätzen und Bedeutendes opfern, um sich in Besitz desselben zu setzen. Durch den Nachweis dieses Zusammenhanges zwischen rein vegetabilischer Nahrung und Bedürfniss von Kochsalz gewinnt die Anschauung des Vfs. (C.-Bl. 1873. 694) über die Rolle desselben allerdings eine sehr bedeutende Stütze. (Ztschr. f. Biol. **10**. 111; Med. C.-Bl. 1874. 735.)

G. Strassburg, Ueber die *Ausscheidung der Kohlensäure nach Aufnahme von Chinin*. Der Einfluss des Chinins auf die Verminderung der Stickstoffausscheidung und seine Wirkung auf die Fiebertemperatur liessen nach der älteren Theorie von der allgemein gesteigerten Verbrennung im Fieber auch eine Verminderung der ausgeathmeten Kohlensäure erwarten. Die vom Vf. unter Leitung von Binz an Kaninchen angestellten sorgfältigen Versuche ergaben jedoch, dass nach subcutaner Einspritzung von 0,05—0,09 Grm. amorphen salzsauren Chinins, welche eine deutliche Temperaturherabsetzung bewirkte, im gesunden und fieberhaften Zustande keine Abnahme der ausgeathmeten Kohlensäure und keine Zunahme des verbrauchten Sauerstoffes eintrat. In den 2 Versuchen an fiebernden Thieren waren sogar die Schwankungen der Kohlensäureausscheidung nach Chinin geringer als bei sämmtlichen nicht fiebernden Thieren. (Med. C.-Bl. 1874. 719.)

F. A. Flückiger und **E. Buri**, Beiträge zur Kenntniss des *Kosins*. Eine Analyse von schön krystallisirtem Kosin ergab die Formel $C_{31}H_{28}O_{10}$. Vf. beschreibt die Einwirkung von conc. Schwefelsäure, von Natriumamalgam und von Essigsäureanhydrid, welch letzteres ein Acetylderivat, $C_{31}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{10}$, giebt. (Arch. Pharm. [3] **5**. 193.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

J. L. Smith, Ueber den *Warwickit*. (C. r. **79**. 696.)

Cl. Winkler, Ueber *Rhagit* und *Roselith*. Im Anschlusse an seine frühere Mittheilung über neue Uranmineralien (C.-Bl. 1873. 341) theilt Vf. mit, dass bei Schneeberg noch die genannten beiden Mineralien gefunden worden seien. Der Rhagit, auf der Grube „Weisser Hirsch" vorkommend und von Weisbach als neue Species erkannt, ergab bei der Analyse 72,76 Wismuthoxyd, 14,20 Arsensäure, 1,62 Eisenoxyd und Thonerde, 1,47 Kobaltoxydul, 0,50 Kalkerde, 4,62 Wasser und 3,26 Bergart, woraus sich die empirische Formel $Bi_{10}As_4O_{25} + 8H_2O$ oder dualistisch $5Bi_2O_3, 2As_2O_5 + 8H_2O$ berechnet. — Der Roselith, schon seit längerer Zeit bekannt, zählte bisher zu den seltensten aller existirenden Mineralspecien und war überhaupt nur in zwei Exemplaren vorhanden. Im September vorigen Jahres war dieses Mineral jedoch in grösserer Menge durch Bergverwalter Trögel auf der Grube „Daniel" bei Schneeberg gefunden und sein mineralogischer Charakter durch Weisbach genau bestimmt. Die chemische Zusammensetzung entspricht der dualistischen Formel $3RO, As_2O_5 + H_2O$. Die unter dem allgemeinen Ausdrucke R zusammengefassten Metalle sind Calcium, Magnesium und Kobalt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 190.)

F. Wreden und A. Fuchs, Analysen von *Mineralwässern* und Salz aus Ciechocinek. (Ber. Chem. Ges. 7. 1147.)

F. Garrigou, Neue Untersuchungen über die Natur der *Schwefelverbindungen in den Mineralwässern* von Luchon. (Forts.) (C. r. 79. 685.)

A. Cossa, Mineralogisch-chemische Untersuchung eines *Olivinfels (Chrysolith)* von Locana bei Ivrea. Härte 6,5; Dichte 3,307 und nach dem Schmelzen 3,157. Von den mittels mikroskopischer und mechanischer Analyse darin aufgefundenen Mineralien wurden Olivin, Diopsid und Enstatit durch die quantitative und Chromit durch die qualitative chem. Analyse verificirt. (Ber. Chem. Ges. 7. 1296.)

7. Analytische Chemie.

Phipson, *Nachweis von Cyan in Brom.* Reine Eisenfeile wird mit ihrem 4- bis 5fachen Gewichte Wasser vermischt und das der Eisenfeile gleiche Gewicht des zu untersuchenden Broms nach und nach unter beständigem Umrühren zugesetzt. Rasch, wenn noch warm von der Reaction, filtrirt, überlasse man das Filtrat in einer leicht verschlossenen Flasche mehrere Stunden der Ruhe. Bei Anwesenheit von Cyan scheidet sich Berliner Blau, welches sich gebildet hat, ab. Es soll bis zu 1 p. c. vorkommen. Auf dieselbe Weise wird natürlich auch der Cyangehalt des Eisens (Stahls) nachgewiesen. (Americ. Chemist. 1874. 266; Arch. Pharm. [3] 5. 179.)

J. E. Mc. Irby, Versuche, um den Einfluss zu bestimmen, den der *Kohlenstoffgehalt eines Eisendrahtes bei der Titerstellung der Chamäleonlösung übt.* Die Versuche haben ergeben, dass hierdurch Fehler von 1—2 p. c. begangen werden können. (Chem. News. 30. 142.)

E. Biltz, Ueber *Arzneimittelprüfungen: Jodkalium.* Prüfung desselben auf jods. Kali, kohlensaures Kali und schwefels. Kali. (Arch. Pharm. [3] 5. 144.)

E. Bennard, Zum *Nachweis des Chloroforms.* In mehreren Glashäfen wurden die gesonderten inneren Organe einer am 5. v. M. todtgefundenen Frau behufs Ermittelung eines Giftes eingesendet. Nachdem die Untersuchung auf Phosphor, Blausäure, metallische Gifte und Alkaloide negativ ausgefallen war, wurde eine nochmalige Destillation aus 60 Grm. der Leber und Nieren und 120 Grm. des aus genannten Organen stammenden Blutes vorgenommen. Das erhaltene, 10 C.-C. betragende, völlig klare Destillat zeigte, ausser einem schwachen Verwesungsgeruche, nichts Charakteristisches; als jedoch nach der von A. W. Hofmann (C.-Bl. 1870, 609) angegebenen Reaction auf Chloroform geprüft wurde, entwickelte das Destillat einen sehr deutlichen Geruch nach Isonitril. Die Prüfung geschieht in der Weise, dass man zu 3—5 C.-C. der zu untersuchenden Flüssigkeit etwa 2 C.-C. einer alkoholischen Kalilösung und einen Tropfen Anilin (oder ein Salz desselben) hinzufügt und das Proberöhrchen durch Eintauchen in heisses Wasser gelinde erwärmt. Sind selbst nur Spuren ($^1/_{5000}$) von Chloroform vorhanden, so macht sich sehr bald der widerliche, penetrante Geruch von Isocyanäther oder Isonitril bemerkbar. Die anderen Reactionen, — Reduction einer alkalischen Kupferlösung, — Bildung von Berlinerblau nach Zusatz von Eisenchlorürlösung, Salmiak, Aetzkalilauge und Salzsäure —, liessen im vorliegenden Falle im Stiche; ja selbst durch die Behandlung des Destillates mit Natriumamalgam und Prüfung auf Chlor konnte nicht mit Sicherheit letzteres constatirt werden. Zu bedauern ist, dass die Hofmann'sche Reaction sich nur dem Geruche und nicht dem Auge bemerkbar macht; indessen ist, wenn vergleichend geprüft wird, ein Irrthum nicht möglich. Die Untersuchung des Blutes etc. geschah erst den 11. v. M., also am siebenten Tage nach dem Tode, und trotz der warmen Witterung (15—18° R.) konnte doch unzweifelhaft Chloroform nachgewiesen werden. Die Gewebe halten also dasselbe sehr energisch zurück, auch seine Zersetzung geht offenbar nicht so rasch vor sich, wie es gewöhnlich angenommen wird. Bei dieser Gelegenheit kann Vf. nicht umhin, Einiges über den Zusatz, welcher dem zu untersuchenden Blute etc. vor der Destillation gemacht werden soll, zu bemerken. Von verschiedenen Autoren, so z. B. von Sonnenschein (vgl. dessen Handbuch der gerichtlichen Chemie 1869, pag. 264), wird ein Zusatz von Aetzkali vorgeschrieben. Allerdings wird Chloroform beim Schütteln mit Aetzkalilösung fast gar nicht angegriffen, jedoch dürfte bei der äusserst feinen Vertheilung, in welcher dasselbe im Blute enthalten ist, die Einwirkung des Kalis eine nicht unbedeutende sein, und in Folge dessen der Nachweis sehr geringer Mengen von Chloroform misslingen. Vf. hält dafür, dass das Ansäuern des Untersuchungsobjectes mit einigen Tropfen Phosphorsäure zweckmässiger ist. Was das Destilliren selbst anbelangt, so wird man es, sobald nur auf Chloroform oder einen ähnlichen flüchtigen Stoff untersucht werden soll, aus dem Wasserbade vornehmen, anderenfalls zieht Vf. aber ein Paraffinbad vor. Bei der grossen Anzahl (gegen 100) von Destillationen, die im pharmaceutischen Laboratorium zu Petersburg zwecks Ermittelung von Giften in Cadavertheilen jährlich gemacht werden, ohne dass irgend ein Anhaltepunkt über die Natur des Giftes gegeben wird, hat sich ein Paraffinbad sehr gut bewährt. Bei etwas Uebung lässt sich die Flamme so reguliren, dass das Paraffin nur eine Temperatur von 105—108° besitzt; ein Anbrennen des Kolbeninhaltes

kommt nie vor und die Destillation geht verhältnissmässig rasch von Statten, während man beim Wasserbade stundenlang warten muss, bevor einige C.-C. überdestilliren. Ob in letzterem Falle nicht ein Verlust, z. B. an Blausäure, die dampfförmig entweichen kann, stattfindet, bliebe durch Versuche zu ermitteln. (Pharm. Ztsch. f. Russl. **13**. 485.)

Vitali, Nachweisung des *Chinins im Harn*. Das empfohlene Verfahren besteht darin, den Harn zur Untersuchung mit Ammoniak alkalisch zu machen und mit Aether zu schütteln, wobei das Chinin in den Aether übergeht. Es genügen 8—10 C.-C. Harn und 5—6 C.-C. Aether. Der Aether wird alsdann abgegossen und nach Zusatz von einem Tröpfchen Salzsäure verdunstet. Der kaum sichtbare Rückstand wird in einigen Tropfen Chlorwasser aufgenommen und Ammoniak zugesetzt; es tritt dann die bekannte Grünfärbung ein. (J. chim. méd. 1874; Med. C.-Bl. 1874. 718.)

E. Salkowski bemerkt hierzu, dass er sich seit Jahren genau desselben Verfahrens bediene, dasselbe lasse indess bei kleineren Quantitäten doch im Stich. Die Empfindlichkeit werde bedeutend gesteigert, wenn man den beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand auflöst, nochmals mit Ammoniak alkalisch macht und mit Aether schüttelt, das Verfahren wiederhole. (Med. Cl.-H. 1874. 718.)

K. Calmberg, *Prüfung des Pfeffermünzöles mit Jod*. Oleum Menthae piperitae wird allgemein auch mit Jod auf seine Reinheit (und Jugend?) geprüft. Hagen führt ebenfalls dieses Reagens in seinem soeben erschienenen Commentar zur Pharmakopöe an, ohne, wie Sandrock, Hallier und Ludwig, ein Mengenverhältniss anzugeben. Die Pharm. Germ. dagegen erwähnt von der Jodprobe nichts. Da nun Vf. kürzlich bei wiederholter Prüfung fand, dass sein vorräthiges Oel, welches sich 4 Monate früher in jeder Beziehung vorzüglich bewährte, mit Jod etwas fulminirte, so verschaffte er sich noch 9 andere, sogenannte Primaqualitäten, darunter die Mitcham-Sorte, theils aus Apotheken, theils von einem Droguisten, und sah nun, dass kein einziges die Probe mit Jod bestand. Als er aber, wie früher, wenig Jod und viel Oel (auf einem Blättchen Schreibpapier) nahm, so bewährten sich sämmtliche Sorten, bis auf eine, die auch im Uebrigen nicht viel werth war; nahm er hingegen etwa $^1/_2$ Grm. Jod und nur 3—4 Tropfen, so zeigten sich sehr bald unter Erhitzung die betreffenden Dämpfe. Es würde sich deshalb empfehlen, wenn die Jodprobe beibehalten werden soll, die Mengenverhältnisse zu bestimmen, denn nach dieser Wahrnehmung wird kaum zu bezweifeln sein, dass auch das selbst bereitete und feinste Oel vor Ablauf eines Jahres etwas fulminirt, wenn es überhaupt jemals diese Eigenschaft unter den angegebenen Verhältnissen nicht besass. (Arch. Pharm. [3] **5**. 127.)

Mialhe, Mayet, Lefort und **Cornil**, Ueber die Prüfung *von Blutflecken*. Eine aus den genannten Chemikern zusammengesetzte Commission hat über die Prüfung der Blutflecken einen Bericht erstattet, aus dem nach einem Referat von **Wittstein** Folgendes als das Wesentlichste hervorzuheben ist. Wenn der Fleck noch neu oder muthmasslich neu ist, so muss man sein Augenmerk besonders auf die rothen Blutkörperchen richten, und alle Sorgfalt darauf verwenden, sie unverändert zu erhalten. Nach Feststellung der mikroskopischen Merkmale der Flecke von menschlichem Blute für sich und im Vergleiche mit solchen vom Blute verschiedener Thiere, zählt die Commission diejenigen Flüssigkeiten auf, welche zerstörend oder conservirend auf die Blutkörperchen wirken. Zu den ersteren gehört Wasser, besonders heisses, Essigsäure, Gallussäure, Salzsäure und Schwefelsäure; ferner werden von Alkalien, Kali und Natron, selbst in verdünnter Lösung, von Aether, Chloroform und noch mehreren anderen Reagentien die Blutkörperchen so verändert, dass sie völlig verschwinden. Dagegen conserviren Weingeist, Chromsäure, Pikrinsäure und doppeltchromsaures Kali dieselben, verändern indessen deren Gestalt. Am besten conserviren diejenigen Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung sich derjenigen des Serums am meisten nähert, so namentlich das Schultze'sche Jodserum, welches durch Versetzen von Amnionflüssigkeit mit so viel Jodtinctur, dass eine weingelbe Farbe entsteht, erhalten wird; oder noch besser eine folgendermaassen zusammengesetzte Flüssigkeit: Eiweiss 30 Grm., destillirtes Wasser 270 Grm., Chlornatrium 40 Grm.; bewährt hat sich auch eine wässerige Lösung von $^1/_2$ p. c. Chlornatrium, oder von 5—6 p. c. schwefelsaurem Natron. Wenn man die Flecken mit der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten durchtränkt und dann unter das Mikroskop bringt, so kann man die rothen und weissen Körperchen und das Fibrin deutlich wahrnehmen. Wenn wegen im Laufe der Zeit erfolgter Veränderung des Hämatins das Mikroskop keine sichere Auskunft mehr ertheilen kann, so setzt uns das Spectroskop und die chemische Analyse noch in den Stand, befriedigende Resultate zu erzielen. Die Anwendung dieser Hülfsmittel erfordert, da sie weniger bekannt und delicaterer Natur sind, besondere Umsicht.

Spectral-Analyse. Farbige Materien besitzen die Eigenschaft, gewisse gefärbte Strahlen des weissen Lichtes zu absorbiren — ein und dieselben immer für ein und dieselbe Substanz. Auf diesem Principe beruht die spectroskopische Prüfung. Setzt man zu dem Wasser, mit welchem eine analytische Proberöhre angefüllt ist, so viele Tropfen einer Lösung von Hämoglobin, dass es die Farbe der Pfirsichblüthen zeigt, so bemerkt man beim Durchgehen der Lichtstrahlen des Spectrums durch diese Flüssigkeit zwei Absorptions-

bänder zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E in Gelb und Grün. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man statt der Hämoglobinlösung einige Tropfen Blut verwendet. In zweifelhaften Fällen kann man das Hämoglobin des Blutes mittelst einer reducirenden Substanz verändern. Reducirtes (zerstörtes) Hämoglobin hat ein anderes Spectrum, als das oxydirte (ursprüngliche), es zeigt nämlich nur ein Band, welches eben so breit ist als die beiden anderen zusammen, und zwar etwas links von der Fraunhofer'schen Linie D.

Chemische Analyse. In Blut, welches von selbst oder durch Säuren oder Alkalien zersetzt ist, befindet sich das Hämoglobin in einen neuen Körper, das Hämatin, umgewandelt, welches, mit Salzsäure verbunden, charakteristische Krystalle giebt. Um dieselben zu bekommen, verfährt man wie folgt. Man legt ein wenig des getrockneten Blutes auf eine Glasplatte, löst es in einem Tropfen Wasser, fügt noch ein Körnchen Chlornatrium hinzu, deckt eine andere Glasplatte darauf, lässt durch die Fugen der beiden Platten Essigsäure treten, erhitzt über einer Weingeistflamme zum Kochen, bringt abermals Essigsäure hinzu, erhitzt wieder und wiederholt dies so lange, bis man (unter dem Mikroskope) die Krystalle wahrnimmt. Dieselben haben ein rhomboidale Form, eine schmutzig braune Farbe, und erfordern zu ihrer deutlichen Wahrnehmung eine 3—400 malige Vergrösserung. Die beiden vorstehenden Reactionen — die spectroskopische und die chemische — lassen sich mit der kleinsten Menge Blut hervorrufen, und sind so sicher, dass schon durch eine allein die Anwesenheit des Blutes constatirt werden kann. Es giebt noch ein drittes Verfahren, welches zwar nicht so exact ist, als die beiden vorigen, aber demungeachtet nicht übergangen werden sollte. Setzt man nämlich zu einer höchst geringen Menge in ein wenig Wasser gelösten Blutes ein paar Tropfen Guajaktinctur und Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht sofort eine blaue, nicht wieder verschwindende Farbe. Diese Erscheinung kann aber auch durch gewisse andere organische Materien, wie Nasenschleim, Speichel hervorgerufen werden, ist daher nicht absolut beweisend für Blut allein. Dabei wäre noch Folgendes zu berücksichtigen. Die Tinctur muss aus dem Harze mit Weingeist von 83 p. c. bereitet sein. Das Wasserstoffsuperoxyd wendet man zweckmässig in seiner Vermischung mit Aether an, denn diese Mischung hält sich in einer verstöpselten und unter Wasser im Dunkeln aufbewahrten Flasche besser, als das blosse Superoxyd. Ist der blutbefleckte Gegenstand weiss, so legt man ihn in ein Schälchen, befeuchtet ihn mit Wasser, giesst dies nach einiger Zeit ab und reagirt dann auf dasselbe. Ist der blutige Gegenstand gefärbt, und der Fleck wenig oder nicht sichtbar, so presst man ihn nach dem Befeuchten zwischen zwei bis drei Blättern Löschpapier, und lässt auf ein so durchtränktes Papier zuerst Guajaktinctur einwirken. Rührt der Fleck vom Blute her, so zeigt das Papier nun eine röthliche oder braune Stelle. Betupft man das getränkte Papier mit Ammoniak, so wird es karmoisinroth oder grün. Ein anderes Stück getränkten Papiers behandelt man mit Guajaktinctur und Wasserstoffsuperoxyd-Aether, wodurch je nach der Menge des Blutes eine mehr oder weniger intensive blaue Farbe entsteht. (Repert. de Pharm. 1873; Arch. Pharm. [3] 5. 128.)

8. Technische Chemie.

H. Adrian, Ueber *dendritische Flecken im Papiere.* (J. Chem. Soc. [2] 12. 754; C.-Bl. 1874. 569.)

P. Thenard, Ueber *Bariumsulphocarbonat.* Wenn man eine Lösung von Schwefelbarium einige Minuten lang mit Schwefelkohlenstoff schüttelt, so entsteht ein hellgelber krystallinischer, sehr dichter Niederschlag von reinem Bariumsulphocarbonat. Dieses Verfahren eignet sich zur Darstellung des Productes im Grossen, wobei man folgendermaassen verfährt: 1. Mutterlaugen von Bariumsulphocarbonat, welche von früheren Bereitungen herrühren, versetzt man mit einer möglichst heissen u. concentrirten Lösung von Schwefelbarium, bis die Temperatur des Gemenges 15—18° über die mittlere Temperatur des Arbeitsraumes gestiegen ist, wobei man jedoch 40° nicht überschreiten darf. 2. Man setzt nun eine etwas geringere Menge Schwefelkohlenstoff zu, als von der Flüssigkeit aufgelöst werden kann, agitirt 5—6 Stunden lang von Zeit zu Zeit tüchtig, bis der Geruch des Schwefelkohlenstoffes fast ganz verschwunden ist. Man lässt den Niederschlag von Bariumsulphocarbonat absetzen und zieht nach 24 Stunden die darüber stehende Flüssigkeit ab. 3. Die abgezogene Lauge behandelt man darauf mit reichlich überschüssigen Mengen von Schwefelkohlenstoff, agitirt 12—15 Stunden lang von Zeit zu Zeit, lässt das von Neuem abgeschiedene Sulphocarbonat absetzen, zieht die Mutterlauge ab, und diese ist es, welche man von Neuem zur Operation 1 benutzen kann. 4. An Stelle der abgezogenen Mutterlaugen übergiesst man den Salzabsatz mit der Mischung von der Operation 1, agitirt wie bei der Operation 2, d. h. bis aller Geruch nach Schwefelkohlenstoff verschwunden ist, was stets der Fall sein wird, wenn die zu 3 benutzte Menge Schwefelkohlenstoff u. die des Schwefelbariums genau abgemessen worden sind. Hiernach bringt man die ganze Masse in eines der Gefässe, in welchen man das feste Sulphocarbonat ansammeln will, und verfährt in die-

ser Weise immer weiter, indem man mit der 3. und 4. Operation continuirlich abwechselt. (C. r. **79**. 673.)

F. Sestini, Ueber den Einfluss des Gypses bei der *Schwefelgewinnung* mittels Destillation. Die Angabe der Bergleute in der Romagna, „dass der Gyps den Schwefel auffresse", erklärt sich nach des Vfs. directen Versuchen dadurch, dass Gyps u. destillirender Schwefel sich zu SO_2 und CaS umsetzen, nach:

$$CaSO_4 + 2S = 2SO_2 + CaS.$$

(Ber. Chem. Ges. **7**. 1295.)

J. Young, Apparat zur *Fabrication von Soda* mittels des Ammoniakprocesses. (Pol. C.-Bl. **28**. 779.)

C. W. Siemens, Ueber die *Fabrication von Stahl* durch Einwirkung von Eisenoxyd auf geschmolzenes Roheisen in einem Regenerativ-Gasofen. (Pol. C.-Bl. **28**. 770.)

H. Hollefreund, *Universal-Maisch-, Verzuckerungs- und Kühlapparat für Spiritusfabriken.* (Pol. C.-Bl. **28**. 783.)

Baudet und **Boire,** Ueber continuirlich wirkende *Pressen zum Auspressen des Rübenbreies in den Zuckerfabriken.* (Pol. C.-Bl. **28**. 781.)

Poggiale berichtet über das **Tellier**'sche Verfahren zur *Conservation von frischem Fleische.* Das Fleisch erhält keinerlei Zusatz und wird auch weder durch Kochen noch in irgend einer anderen Weise verändert. Die Methode der Conservation besteht einfach darin, dass man den Raum, in welchem das Fleisch lagert, durch einen Strom trockner, auf —8 bis —10° abgekühlter Luft immer so kalt erhält, dass die Temperatur niemals über —1° steigt. Die Abkühlung der Luft erfolgt nicht durch Eis, sondern durch Verdunstung von Methyläther mittels eines von Tellier construirten Apparates. Poggiale erklärt das Verfahren für geeignet, frisches Fleisch aus Südamerika in geeignetem Zustande und zu einem mässigen Preise nach Europa zu schaffen. (Pol. C.-Bl. **28**. 912.)

A. Romegialli, Ueber *Türkischrothfärberei.* Vf. spricht namentlich über die Rolle, welche die Thonerde-Oelsäureseife dabei spiele. Er nimmt an, dass sich ein aus Alizarin, Fettsäure und Thonerde gebildeter Lack auf die Faser ablagere. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1296.)

H. Vohl, Ueber die Wiedergewinnung, resp. Reinigung der bei der sog. *chemisch-trocknen Wäsche* benutzten Kohlenwasserstoffe. (Pol. C.-Bl. **28**. 914.)

R. Bender, Untersuchung eines *Präparates aus den Früchten der Rosskastanie.* Ein zur Fabrication von Kleister bestimmtes Präparat aus diesen Früchten bestand nach der Untersuchung des Vfs. aus Stärkemehl, Traubenzucker, Dextrin, Gerbsäure, fettem Oele und Alkalisalzen. Zur Benutzung als Kleister ist es nicht zu empfehlen, sowohl wegen der geringeren Klebkraft, als auch wegen des höheren Preises im Vergleiche zu dem aus Kartoffeln und Cerealien gewonnenen Stärkemehle. (Arch. Pharm. [3] **5**. 121.)

Untersuchungen über die Lösungen,

von

BERTHELOT.

(Schluss.)

Salpetersäure. Salpetersäure, mehr oder weniger verdünnt, bietet ein sehr geeignetes Beispiel dafür dar, dass das Zeichen der Wärmetönung mit der Temperatur sich ändert. Denn mit Flüssigkeiten, die vor ihrer Zusammenmischung genau auf dieselbe Temperatur gebracht waren, hat sich Folgendes ergeben:

$NO_6H + 20{,}46\,H_2O_2$, verdünnt mit $20\,H_2O_2$,
bei +9,7° absorbirt —0,081,
bei +26° entwickelt +0,025.

$$U - V = + \frac{6{,}5}{1000}(T - t).$$

$NO_6H + 40{,}5\,H_2O_2$, verdünnt mit $40\,H_2O_2$,
bei +9,7° absorbirt —0,066,
bei +26° entwickelt +0,000.

$$U - V = + \frac{4}{1000}(T - t).$$

NO_6H + 80,5 H_2O_2, verdünnt mit 80 H_2O_2,
bei +9,7° absorbirt —0,016,
bei +26° entwickelt +0,000.

$$U - V = + \frac{1}{1000}(T - t).$$

Diese Versuche stehen im Einklange mit den Schlussfolgerungen, welche Vf. aus der thermischen Curve ableitete, die er für die Hydratation der Salpetersäure gegeben hat (C.-Bl. 1874. 290).

Für Natron wurde gefunden:

$NaHO_2$ + 8,78 H_2O_2, verdünnt mit 75 H_2O_2,
bei +9,5° absorbirt —0,280,
bei +25° entwickelt +0,170.

$$U - V = + \frac{29}{1000}(T - t).$$

Für Kali wurde gefunden:

KHO_2 + 55,3 H_2O_2 (1 Aeq. = 2 Lit) verdünnt mit 56 H_2O_2,
bei +11,5° absorbirt —0,026.
bei +24° entwickelt +0,050.

$$U - V = + \frac{6}{1000}(T - t).$$

KHO_2 + 94 H_2O_2, verdünnt mit 2 Vol. Wasser,
bei +11° absorbirt —0,011
bei +24° entwickelt +0,000 } Differenz innerhalb der Fehlergrenzen.

$$U - V = + \frac{1}{1000}(T - t).$$ Zu kleine Menge, um dafür garantiren zu können.

Diese Versuche thun die Aenderung des thermischen Zeichens durch Verdünnung dar; sie zeigen ferner, dass der Unterschied zwischen der spec. Atomenwärme einer Lösung und der des Wassers einem Grenzwerthe zustrebt.*

VI. *Differentialmethode zur Messung der spec. Wärmen der verdünnten Salzlösungen.* — Die eben beschriebenen Versuche führen zu einer neuen Methode zur Messung der spec. Wärme verdünnter Salzlösungen, einer Methode, die leichter auszuführen und von 8 bis 10 Mal grösserer Genauigkeit ist, als die bisher bekannten. Denn die Function $U - V$ kann für irgend eine Lösung durch zwei Mischungsversuche, die bei zwei um 10—15° differirenden Temperaturen auszuführen sind, bestimmt werden. Wenn man z. B. bei gewöhnlicher Sommer- oder Wintertemperatur arbeitet, so verlangen die sehr leicht und rasch anzustellenden

* Die spec. Atomwärme einer verdünnten Salzlösung ist gewöhnlich kleiner als die des Wassers, welches sie enthält. Man könnte diese Verminderung durch folgende Hypothesen erklären:

1. Das wasserfreie Salz verbindet sich bei der Lösung mit einer gewissen Zahl von Wasseräquivalenten, um ein oder mehrere bestimmte und dissociirte Hydrate zu geben, wobei die Menge der höchsten Hydrate im Verhältnisse zum Wasser zunimmt.

2. Das Wasser dieser Hydrate befindet sich in einem physikalischen Zustande, ähnlich dem des Krystallwassers in festen Salzen, d. h. seine spec. Wärme ist um die Hälfte vermindert. Die für die Salzlösungen beobachteten Abweichungen, $18n + C - (18n + K)$, überschreiten 45 Einheiten nicht und sind in den meisten Fällen sogar viel geringer. Um sie zu erklären, würde es genügen, anzunehmen, dass die totale Menge des mit dem wasserfreien Salze innerhalb einer verdünnten Lösung verbundenen Wassers auf 3 bis 5 H_2O_2 steigt, eine Menge, welche nicht über die des Hydratwassers in dem krystallisirten schwefels. und kohlens. Natron hinausgeht. Die Messung der spec. Wärme einer Salzlösung würde dann die Gesammtmenge des Wassers ergeben, welche thatsächlich mit dem Salze innerhalb der Flüssigkeit verbunden ist.

Versuche keinerlei Correctionen, welche bei den bis jetzt gebräuchlichen Methoden nicht zu vermeiden sind. Nun hat Vf. gezeigt, dass $U - V = (K - K_1)(T - t)$, wo K und K_1 die Ueberschüsse der Atomenwärme zwischen der ursprünglichen Lösung $(18n + K)$, resp. der verdünnten Lösung $(18n + 18n_1 + K_1)$ und derjenigen der in beiden Lösungen enthaltenen Wassermengen sind. Wenn man daher zuerst nach irgend einem Verfahren die spec. Wärme der concentrirtesten Lösung, $18n + K$, bestimmt hat, so findet man leicht die der verdünnteren Lösung $18n + 18n_1 + K_1$, und dieses Verfahren gestattet, genau die spec. Wärme aller Lösungen zu bestimmen, welche verdünnter sind als die, von der man ausgegangen ist.

Die Fehler, welche man für K und K_1 begeht, sind von derselben Ordnung, d. h. sie wachsen nicht mit der Verdünnung, im Gegensatze zu dem, was bei allen anderen Methoden der Fall ist. Es folgt hieraus, dass die gewöhnlichen spec. Wärmen der Salzlösungen durch dieses neue Verfahren mit um so grösserer Genauigkeit bestimmt werden können, je grösser die Verdünnung ist, wenigstens bis zu einer gewissen Grenze. Denn die gewöhnliche spec. Wärme der concentrirten Lösung, bestehend aus 1 Aequivalent, E, und nH_2O_2 ist $\frac{18n + K}{18n + E}$, und die der verdünnten Lösung $\frac{18n + 18n_1 + K + (K_1 + K)}{18n + 18n_1 + E}$; da nun n im Verhältniss zu E, K u. K_1 sehr gross ist, so sieht man, dass der Fehler für K sich proportional mit der Verdünnung vermindert. Dasselbe gilt in Bezug auf den Fehler für $K_1 - K$, welcher seinem absoluten Werthe nach von derselben Ordnung ist, wie der vorhergehende. Ist eine concentrirte Lösung gegeben, deren spec. Wärme bis auf $^1/_{200}$ ihres Werthes genau bekannt ist (und soviel etwa beträgt die Fehlergrenze der guten Methoden), so wird man die einer 10 Mal verdünnten Lösung auf $^1/_{2000}$ genau finden. Sie entspricht einem möglichen Fehler von ungefähr 1—2 Wärmeeinheiten in Bezug auf die spec. Atomenwärme der Lösungen, welche 1 Aeq. Salz + 200 H_2O_2 enthalten, während die bis jetzt gebräuchlichen Methoden einen wahrscheinlichen Fehler von 10 — 20 Einheiten ergeben.

VII. *Mischen zweier Salzlösungen.* — Dieselben Aenderungen des thermischen Zeichens müssen auch häufig bei den Reactionen auftreten, welche beim Mischen zweier Lösungen erfolgen, aus denen sich kein Niederschlag abscheidet und kein Gas entwickelt. Es ist dies immer dann der Fall, wenn die Summe der specifischen Wärmen nicht constant bleibt, wie Vf. vor einigen Jahren gezeigt hat (Ann. Chem. Pharm. [4] 18. 99). Es wäre interessant, derartige Rechnungen für Gemenge von Salzpaaren anzustellen, welche zwei verschiedene Basen und zwei verschiedene Säuren enthalten, sowie für verschiedene andere Salzreactionen; aber die vorliegenden Angaben über die specifischen Wärmen verdünnter Lösungen sind noch nicht hinreichend genau, um hierfür die nöthige Unterlage zu bieten. Vf. beschränkt sich darauf, noch einmal daran zu erinnern, dass die unter diesen Umständen entwickelte Wärme in keiner einfachen Relation zu der steht, welche dieselben Reactionen geben würden, wenn sie zwischen denselben Körpern, sei es im gasförmigen, sei es im wasserfreien Zustande, erfolgten, in Berücksichtigung des Umstandes, dass die beim Mischen von Flüssigkeiten entwickelte Wärme ihrem absoluten Werthe und ihrem Zeichen nach mit der Anfangstemperatur schwankt; der gasförmige und der feste Zustand geben die wahren Ausdrücke zur Vergleichung der chemischen Reactionen. (C. r. 79. 8.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Quelle der Magensaftsäure, von R. Maly. Ueber die Beobachtungen, welche Vf. an dem Harne von Hunden gemacht hat (C.-Bl. 1874. 329) liegen jetzt folgende zwei ausführlichere vorläufige Mittheilungen vor.

1. Genügend zahlreiche Untersuchungen verschiedener Autoren haben zu constatiren vermocht, dass der Magensaft sowohl freie Milchsäure als auch freie Chlorwasserstoffsäure enthalten kann. Die letztere wurde am vollständigsten, bis zur Atomgewichtsbestimmung der Säure gehend, von Lehmann constatirt, während Bidder u. C. Schmidt (Verdauungssäfte und Stoffwechsel, Mitau und Leipzig 1852) durch Bestimmung der Gesammtmenge des Chlors und der sämmtlichen vorhandenen Basen zeigten, dass (in den von ihnen untersuchten Fällen wenigstens) das Aequivalent des Chlors jenes der gesammten Basen + NH_4 übertraf, dass also bestimmt ungesättigte Salzsäure vorhanden war. Weit weniger, als über die Zusammensetzung des Magensaftes, hat man sich über die Frage ausgesprochen, welche Mittel wohl der Organismus besitzen möge, freie Säuren, speciell freie HCl zu produciren. Nur Brücke hat dies ins Auge gefasst (C.-Bl. 1859. 785. 801) und nimmt an, es seien Kräfte wirksam, welche die Säuren nach der einen, die Basen nach der anderen Seite treiben. Diese Voraussetzung stimmt zunächst damit, dass vorwiegend nur die innere Magenoberfläche, nicht die Drüsenschichte selbst sauer reagirt. Es schien dem Vf., dass diese Hypothese, die man kurz die der elektrolytischen Säurebildung nennen könnte, noch in einem gewissen Sinne der Prüfung zugänglich sein könne. Wird nämlich die Säure, speciell die Salzsäure, nach der Mageninnenfläche dirigirt, so muss das Aequivalent freier Base irgendwo anders auftreten, was man um so mehr zu vermuthen Ursache hat, als man weiss, wie rasch der Organismus fremde lösliche Substanzen auszuscheiden und den Normalzustand herzustellen weiss. Man konnte dabei an Galle, Darmsäfte oder auch an den Harn denken. Bence Jones und dann auch Roberts haben schon angegeben, dass nach der Mahlzeit beim Menschen der Harn am wenigsten Säure enthalte, neutral oder auch alkalisch werde; eine Erscheinung, die, wie Vf. constatirte, bei manchen Individuen auf das Ueberraschendste eintritt, wenn man den Harn partienweise nach der Mahlzeit auffängt. Zu reinen Schlüssen sind jedoch die Verhältnisse bei der Verdauung einer Mahlzeit zu complicirt; auch kann man die zu Carbonaten verbrennenden organischsauren Alkalisalze nicht ausschliessen. Vf. hat deshalb am nüchternen Thiere (Hund) einen Erguss von Magensaft zu veranlassen und darauf den Einfluss auf die Reaction im Harne zu beobachten versucht, Die Magenmucosa wurde durch mittels Schlundsonde eingeführte Substanzen — Knochenpulver, Pfeffer etc. — gereizt. Da aber im leeren Magen die secernirte Säure nicht zu Zwecken der Verdauung verbraucht, und also wieder aufgesaugt werden könnte, wodurch der Folge-Effect ausgeglichen würde, so wurde Sorge getragen, der Säure diese Möglichkeit zu benehmen. Dies gelingt dadurch, dass man zugleich einen indifferenten, unlöslichen und unschädlichen Körper in den Magen bringt, der die Salzsäure zu einer neutralen Substanz bindet. Kohlensaurer Kalk, dergleichen Magnesia, dreibasisch phosphorsaurer Kalk, Eisenhydroxyd eignen sich hierzu. Eine lange Reihe solcher Versuche an Hunden ergab constant, dass der vorher saure Harn entweder neutral, zumeist aber alkalisch wurde, und zwar häufig so stark, dass Lakmus dunkel geblaut wurde, wie von einer Lauge. Nach 2 oder 3 Stunden kehrte die ursprüngliche Harnreaction zurück. In allen Versuchen wurde Acidität des Harns titrirt (mit Oxals. 10 Grm. im Liter)

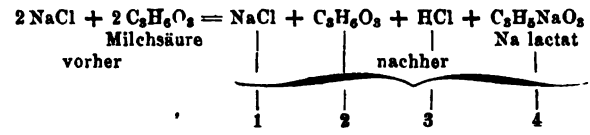
Mehr als 20 Versuche verliefen in ganz übereinstimmender Weise. Es hat sich gezeigt, dass das Einführen einer Schlundsonde schon einen genügenden Reiz abgiebt, so dass durch diese keine weitere scharfe Substanz, sondern nur ein Säuretilgungsmittel eingeführt zu werden braucht.

Man könnte den Einwurf machen, dass die zugeführten Kalksalze etc. allein die Nieren zur Production eines alkalischen Harnes verleiten möchten und dass die Säureentziehung im Magen dabei unbetheiligt sei. Aber dies ist nicht der Fall, denn die verschiedensten Säuretilger verhalten sich ähnlich. Ja, wenn man jede fremde Substanz ausschliesst und durch einfache Wegnahme (mechanisch) das Experiment modificirt, so ist doch das Resultat das gleiche Es wurde dieses an einem Magenfistelhunde constatirt. Das Thier bekam nach der Reinigung des Magens von Schleim (durch die Canüle aus), um unter möglichst normalen Verhältnissen einen Reiz auf den Magen auszuüben, ein paar kleine Stückchen ausgesottenes Rindfleisch zu essen. Darauf wurde sofort an die Canüle ein kleiner mit einem Rohre versehener Kautschukballon befestigt. Aller Saft fliesst dann dahinein und wird so dem Organismus rein entzogen, während die Fleischstückchen zurückbleiben. Nach einiger Zeit wird der Ballon mit Inhalt entfernt, die Canüle geschlossen und der Harn stündlich abgenommen. Man findet ihn, wie bei den vorigen Versuchen, nach kurzer Zeit und wieder vorübergehend alkalisch werden.

Demnach steht fest, dass consecutiv nach Hervorrufung von Magensaft der Harn einen Ueberschuss an Alkali ausscheidet. Es wirft sich die Frage auf, kann diese Erscheinung noch auf ein anderes Verhalten bei der Magensäurebildung zurückgeführt werden, als auf das einer Dissociationserscheinung? Setzen wir den Fall, die Magenmucosa vermöge Milchsäure zu produciren aus dem ihr zugeführten Blutmateriale, und weiter, es vermöge diese Säure die neutralen Chloride, speciell NaCl, zu zerlegen. Auch in diesem Falle bekäme man freie HCl, wird aber dann auch der Harn

alkalisch werden können, resp. wird dann auch an irgend einem zweiten Orte eine postchronische Alkalisecretion folgen können oder müssen?

Wenn die freie Milchsäure partiell (anders kann man sich eine solche Wirkung auf keinen Fall denken) die neutralen Chloride dissociirt, so haben wir im Magensafte nothwendig viererlei Körper:



Obwohl in diesem Falle gegenüber der elektrolytischen Zerlegung die Sättigungscapacität der Gesammtheit der Säfte durch wirkliche Säurebildung (Milchsäure) für Säuren grösser geworden sein muss und kein Alkali secundär irgend wohin dirigirt worden ist, so muss doch auch hier der Effect bei der Neutralisation des Magensaftes auftreten, der wirklich im Harne beobachtet worden ist. Denn von den Saftcomponenten ist 1 neutral und 3 wird es durch das eingeführte Säure-Tilgungsmittel; 4 ist, 2 wird zu Lactat und da Lactate in der Blutbahn in Carbonate überzugehen vermögen, müssen sie ebenfalls den Harn alkalisiren.

Man sieht, obwohl diese zweite Art der Säurebildung im Chemismus des Magens weit ab von der elektrolytischen steht, sofern dabei die Milchsäure-Production das Primäre ist, lässt sich die beobachtete Erscheinung dennoch damit gut deuten.

Die Prüfung, ob Milchsäure die Chloride zu dissociiren vermag, bildete die erste Beobachtungsreihe der hier referirten Versuche. Chemisch gelingt dies nicht, man hat bekanntlich kein Reagens auf HCl in einer sauren, Chloride haltenden Lösung. Aber die Diffusion führte zum Ziele. Man schichtet auf den Boden eines hohen Glascylinders ein Gemisch von verdünnter Milchsäure u. Kochsalzlösung, und darüber bis zur Mündung destillirtes Wasser mit der Vorsicht, dass man zuerst noch die beiden Schichten mit dem Auge erkennt. Die Flüssigkeit bleibt 2 bis 10 Tage sich selbst überlassen; enthält sie HCl, so muss sich dies zeigen, denn HCl diffundirt mehr als zwei Mal so rasch wie NaCl (Graham); es muss dann in den oberen Schichten mehr Cl sein als dem Na äquivalent ist, und umgekehrt muss in den untersten Schichten mehr Natrium sich finden, als dem daselbst vorfindlichen Chlor äquivalent ist. Diese Vermuthung hat der Versuch vollständig bestätigt, sie sogar übertroffen; in 8 Versuchen, wobei die obersten u. untersten Schichten (die mittleren wurden beseitigt) separat mit grosser Sorgfalt analysirt worden sind, zeigte sich, dass sowohl NaCl als auch KCl, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ durch Milchsäure unter Salzsäure-Entwickelung theilweise zerlegt wird; denn immer war oben mehr Chlor, als dem Metalle äquivalent war.

Es ist daher constatirt, dass im gefüllten Magen, der Amylacea und damit auch Milchsäure enthält, eine Bildung freier HCl auf die angegebene Weise stattfinden kann.

Für den Magensaft des nüchternen Magens würde eine solche Säurebildung voraussetzen, dass der Saft primär Milchsäure enthält, die etwa unter Vermittelung eines Fermentes im Magen aus Blutbestandtheilen gebildet werden kann.

Der Magensaft des nüchternen Magens erhält seine HCl demnach ohne Vermittelung von Milchs. (Wien. Akad.-Ber. 69; März 1874; vom Vf. mitgetheilt.)

2. Im Anschluss hieran kommt nun Vf. in einer zweiten Mittheilung zu der Frage, ob eine Milchsäurebildung im Drüsenbereiche der Schleimhaut des Magens stattfinde, denn nur in diesem Falle hat die in der vorigen Mittheilung besprochene Dissociation der Neutralchloride durch Milchsäure eine physiologische Bedeutung. Um zunächst zu sehen, ob sich der Magenschleimhaut eines Säugethieres eine säurebildende Kraft abgewinnen lasse, die so beträchtlich ist, dass man daran denken konnte, die Natur der Säure selbst zu erforschen, wurde mit abpräparirter Schweinsmagenschleimhaut eine Reihe von Brütversuchen (bei 40°) gemacht, welche zeigten, dass dabei aus allen gewöhnlichen Zuckerarten reiche Mengen einer Säure gewonnen werden können. Beispielsweise sei irgend ein Versuch herausgenommen. Gleich grosse Schleimhautstücke wurden in Probecylindern mit je 100 C.-C. 2procent. Lösungen verschiedener Kohlenhydrate übergossen. Zu 1 kam Traubenzucker, zu 2 Milchzucker, zu 3 Dextrin und 4 erhielt nur Wasser. Die Cylinder wurden in die Löcher einer hölzernen auf einem Wasserbade schwimmenden Platte (nach Paschutin) gebracht, und das Wasser auf 40° erhitzt. Nach 14 stündigem Digeriren verbrauchten je 30 C.-C. zur Neutralisation von 1 2,4 C.-C. Lauge*, von 2 2,4 C.-C. Lauge, von 3 2,0 C.-C. u. von 4 1,4 C.-C. Lauge.

Die Säurebildung nahm noch weiter rasch zu; 4 Stunden später verbrauchten je 22 C.-C. zur Neutralisation von 1 4,8 C.-C. Lauge, von 2 3,8 C.-C. Lauge, von 3 4,3 C.-C. u. von 4 0,7 C.-C Lauge.

Dieser Versuch lehrt, dass die Schleimhaut zwar für sich schon Säure bildet, dass sie dies aber in viel höherem Grade bei Gegenwart von Kohlehydraten zu thun vermag. Das Säurebildungsmaterial der Schleimhaut scheint nach wenigen Stunden erschöpft zu sein; bei Zugabe von Kohlehydraten geht die Säurebildung weiter. Eine solche Wirkung der Schleimhaut hatte von vornherein den Charakter einer Fermentwirkung, und sie stimmt auch in dem einzigen, für die Gesammt-

---

*Nach einer Oxalsäure mit 10 Grm. im Liter gestellt.

fermente gültigen Characteristicum überein, dem, dass, wenn die Schleimhautstücke vorher auf 100 erhitzt worden sind, eine nachherige Säurebildung ausbleibt. Spuren von Säure bilden sich zwar auch noch, wenigstens bei langem Digeriren mittels gekochter Schleimhaut, erhitzte man aber Schleimhautstücke in ein Glasrohr eingeschlossen im Paraffinbade auf 110, so blieb Säurebildung ganz aus, und nur Spuren von Ferment regenerirten sich in einer Probe wieder, was an eine analoge vom diastatischen Ferment bekannte Erscheinung erinnert. Zieht man zerhackte und mit Glaspulver zu einem Magma zerriebene Magenschleimhaut (Schwein) mit Wasser aus und filtrirt durch mehrfaches Filter, so erhält man ein schwach opalisirendes Infus, das wie die Membran selbst sich verhält und zugemischte Zuckerlösungen bei 35 — 40° stark sauer macht. Auch 1 Jahr lang unter Glycerin aufbewahrte Schleimhaut und das Wittich'sche Glycerin selbst producirten unter den genannten Umständen etwas Säure, aber sehr viel weniger als frische Haut; hingegen konnte mittels von einem Fistelhunde gewonnenen Magensaftes keine Spur einer Säurebildung unter den genannten Umständen beobachtet werden.

Wenn die in die Haut des Magens imbibirte Zuckerflüssigkeit zu Säure wird, so ist die Vermuthung gerechtfertigt, dass auch der im Blutplasma gelöste, mit dem Gesammtblute durch die Magenhautgefässe kreisende Zucker dieselbe Umwandlung erfährt. Das Blutplasma ist bekanntlich zuckerhaltig, es enthält davon etwa 0,15 p. c. unter normalen Verhältnissen.

Diese Vermuthung führte zu Versuchen, bei denen im Blutserum, dessen Alkalität austitrirt war, Magenschleimhautstücke bei Thierwärme digerirt wurden. Das Blutserum war vom Ochsen und frisch, die Magenschleimhaut vom Schweine. Im Uebrigen war die Adjustirung der Versuche die gleiche wie vorher, indem die Serumproben mit dem Gewebe und zur Controle Serum ohne Zusatz in den in das 40° warme Wasser gesenkten Cylindern digerirt wurden. Zahlen hier übergehend, sei bemerkt, dass auch im Serum immer eine Säurebildung durch die Schleimhaut beobachtet wurde, indem die Alkalität eines solchen Serums viel geringer war, als die des zur Controle ohne Zusatz digerirten Serums.

Um nun endlich die Natur der Säure zu bestimmen, welche unter Wirkung des Schleimhautfermentes aus den Kohlehydraten entsteht, wurden grössere Mengen von Trauben- oder Rohrzuckerlösungen der Wirkung zerhackter Schleimhaut bei 40° ausgesetzt und die Säure in dem Maasse, als sie sich bildete, mit Natronlauge abgesättigt. Da schon von vornherein es wahrscheinlich war, dass man es mit Milchsäure werde zu thun haben, wurde ein direct darauf zielendes Verfahren eingeschlagen und es war leicht, grosse Mengen von milchsaurem Zink zu erhalten, für dessen Natur folgende Zahlen Belege sind:

Gährungsmilchs. Zink $(C_3H_5O_3)_4Zn.3H_2O$		Gefunden im Präparate aus Traubenzucker		aus Rohrzucker	
verlangt:		I	II	I	II
Wasser	18,18 p. c.	18,10 p. c.	18,13 p. c.	17,61 p. c.	18,27 p. c.
Zinkoxyd	26,72 „	26,42 „	27,30 „	27,70 „	27,09 „

Die Summe der hiermit und in der vorigen Mittheilung beschriebenen Versuche schliesst den Ring der Bildung freier Salzsäure im Magen auf dem Wege der Milchsäurebildung; allein es ist noch eines zu berücksichtigen, er schliesst sich nur dann, wenn sich constatiren lässt, dass nicht nur die abpräparirte, seit Stunden und Tagen todte, sondern auch die lebende Magenmucosa Milchsäure aus Kohlehydraten produciren kann.

Nimmt man im Verfolge der vorigen Versuchsreihe einmal das Mikroskop zur Hand, so sieht man in jedem Tröpfchen eine Legion stäbchenförmiger ein- oder mehrgliedriger Bakterien. Darauf kommt es nun eben an; ist das Milchsäureferment ein organisirtes oder ein formloses. Im ersten Falle hat man es nur mit einem unter Bakterieneinfluss stehenden Gährungsprocesse zu thun. Es wäre aber denkbar, dass neben den Bakterien zugleich ein ungeformtes lösliches Ferment vorhanden ist. Die bisherigen Kenntnisse, welche gestatten, dies zu entscheiden, sind nur jene, die auf der Erfahrung beruhen, dass die geformten Fermente (Hefezellen, Bakterien etc.) bei einem Procentgehalte der Flüssigkeit an fremden Substanzen getödtet werden und also ihre Energie einbüssen, bei der durch gelöste — chemische — Fermente bedingte Spaltungen noch ungestört ablaufen. Vf. erinnert in dieser Beziehung an Versuche von Hoppe-Seyler, von Paschutin und von Schäfer und Böhm.

Als Substanzen, welche am charakteristischsten die beiden Fermentwirkungen zu unterscheiden gestatten, müssen arsenige Säure und Phenol bezeichnet werden. Bei Wiederholung der oben erzählten Versuche mit den Zuckerlösungen und den Magenschleimhautstücken unter Zusatz kleiner, quantitativ bestimmter Mengen der genannten Bakteriengifte zeigte sich nun, dass die Wirkung, nämlich die Milchsäureproduction, vollständig ausblieb. Vom Phenol reichte ein halb Procent der Flüssigkeit hin, jede Entwickelung von Bakterien zu hemmen, und zugleich mit ihnen fehlte die Säurebildung; selbst in einem Gemische, das nur 0,3 p. c. Phenol enthielt, waren kaum Spuren von Milchsäure gebildet worden. Arsenige Säure vermochte in den angewandten Mengen nicht so vollständig den Milchsäurebildungsprocess zu hemmen als Phenol, doch wurde er auch durch diesen Körper schon stark beeinträchtigt, wenn das Flüssigkeitsgemisch nur 0,02 bis 0,04 p. c. As_2O_3 enthielt.

Ist nun aber ein lösliches Ferment in der Magenschleimhaut ausgeschlossen, so wird es auch wahrscheinlich, dass die frische, lebende Magenmucosa eine Milchsäurebildung nicht veranlassen kann. In der That ist der ganz frische Magen am wenigsten milchsäurebildend. Nimmt man aus einem frisch getödteten Kaninchen den Magen, spült ihn mit lauem Wasser aus, und bringt ihn rasch in die vorbereitete 37° warme Zuckerlösung, so bildet sich innerhalb 3 Stunden z. B. eine kaum merkbare Menge Säure, während derselbe Magen nach 1 oder 2 Tagen in gleicher Weise neuerdings verwendet, in derselben Zeit eine merkbare grössere Säuremenge producirt.

Noch directer hat Vf. sich in folgendem Versuche an die lebende Magenschleimhaut gewendet. Man wollte sehen, ob sich ein bedeutender Unterschied zeigt, in der Menge von weisser Magnesia, welche sich im Magen eines Fistelhundes auflöst, einerseits, wenn nichts anderes als Magnesiamilch in den Magen gebracht wird, und andererseits, wenn ausser Magnesia auch noch etwas Traubenzucker eingeführt wird. Der Magen des Fistelhundes wurde ausgespült (durch abwechselndes Drücken und Loslassen eines an die Canüle angefügten mit Wasser gefüllten Kautschukkölbchens), Magnesiamilch hineingebracht und die Fistel geschlossen. Nach einer Stunde wurde der Mageninhalt herausgenommen, filtrirt und die gelöste Magnesia bestimmt. Am nächsten Tage wurde gleich manipulirt, aber zu der eingeführten Magnesiamilch auch noch Traubenzucker hinzugesetzt. Die Magnesia, als Pyrophosphat bestimmt, verhielt sich an den beiden Tagen wie 0,04 : 0,042. Es war daher im lebenden Magen unter dem Einflusse des Zuckers keine — die Magnesia — lösende Säure gebildet worden. Die Milchsäure, welche bei den früher erwähnten Brütversuchen sich in so reichlicher — zur Darstellung dieser Körper benützbaren — Weise bildet, ist nur das Resultat eines organisirten Fermentes, das sich auf Kosten der Magenhautbestandtheile bildet. Für die Quelle der Magensalzsäure kommt daher die Zerlegung der Chloride durch Milchsäure nicht in Betracht, und die Milchsäure scheint im Chemismus der normalen Säurebildung keine Rolle zu spielen. Die Quelle der freien Salzsäure im Magen ist in einem Dissociationsprocesse der Chloride, speciell des Kochsalzes, ohne Einwirkung einer Säure zu suchen. (Wien. Akad.-Ber. **69.** Mai 1874; vom Vf. mitgetheilt; ausführlicher Ber.: Ann, Chem. Pharm. **173.** 227.)

Ueber das Schweissen des Eisens, von JORDAN Dasselbe scheint dadurch vor sich zu gehen, dass zwei weissglühende Stücke zusammengebracht durch den Schlag des Hammers oder den Druck des Walzwerkes oberflächlich flüssig werden und sich vereinigen, indem das Eisen beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand sich ausdehnt (vgl. SCHOTT C.-Bl. 1872. 49). Phosphorhaltiges Eisen schweisst leichter, als reines, wegen seines niedrigen Schmelzpunktes. Auch schweisst aus diesem Grunde Stahl leichter bei niedriger Temperatur als Eisen. Das Eisen geht aus dem Puddelofen krystallinisch hervor, wird aber amorph beim Zängen und Schweissen. Nach FAVRE und SILBERMANN, sowie nach DITLE entlassen Körper beim Krystallisiren Wärme und absorbiren solche beim Uebergange aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand. Ob dieses auch beim Eisen der Fall, ist noch eine unbeantwortete Frage. Ueberall ist noch die Molecular-Mechanik in ihrer Kindheit und bietet ein reiches Feld für Forschungen. Namentlich ist noch hinsichtlich des Eisens Vieles aufzuklären. (Rev. univers. 1874. 500; B.- u. Hüttenm. Ztg. **33.** 204.)

Darstellung von Chlorbor und Chlorsilicium, von H. SCHNITZLER. Wer sich mit der Darstellung von *Chlorbor* beschäftigt hat, weiss, wie schwierig es ist, selbst bei starker Kältemischung nur einige C.-C. darzustellen. Mittels eines U-förmigen Rohres mit Ablauf, dessen Temperatur durch Schnee und Schwefelsäure unter — 30° C. gehalten wurde, gelang es nur nach langer Zeit, ca. 25 C.-C. zu sammeln. Dagegen erfolgte die Condensation leicht bei Anwendung eines ca. 6 Zoll langen und $1^1/_2$ Zoll weiten Rohres, welches so geneigt war, dass der Ablauf des Chlorbors dem Chlorstrom entgegen geschah. Das Rohr lag in einer Holzrinne in Schnee gehüllt, der von Zeit zu Zeit mit starker roher Salzsäure übergossen wurde. Die Temperatur war ca. — 10°. Die Darstellung geschah mittels eines geglühten Gemisches von Borsäure, Russ und Oel in Kugelform in einem Porcellanrohre in der bekannten Weise. Der Chlorstrom darf stark sein, wenn nur die Temperatur eine sehr hohe ist. In einem Nachmittage erhielt Vf. ca. 80 C.-C. schwach gelb gefärbten Chlorbors. — *Chlorsilicium* bedarf einer etwas geringeren Hitze, die Condensation erfolgt bequem in einem U-förmigen Rohre der geringeren Flüssigkeit wegen. Als Kältemischung ist eine Mischung von Schnee oder gestossenem Eise mit conc. Schwefelsäure dienlich. Die Schwefelsäure wird vorher mit soviel Schnee versetzt, dass sie den höchsten Wärmegrad von ca. 50° erhält, dann erkalten gelassen und nun mit kaltem Schnee vermischt. In 2 Tagen erhielt Vf. ca. 200 Grm., welche Menge sich in einem geeigneten Apparate nach vorheriger Behandlung mit Quecksilber Anfangs unter Ausstossen von Salzsäuredampf ohne Verluste zu einer krystallhellen Flüssigkeit rectificiren liess. (Pol. J. **211.** 485.)

Technische Notizen.

Das Aetzen von Eisen und Stahl, von Kick. Das Aetzen von Eisen u. Stahl wird zur Erkennung der Qualität derselben schon seit lange mit gutem Erfolge angewendet. Das Aetzen lehrt aber noch mehr; es gestattet Schlussfolgerungen auf die Richtigkeit der angewendeten Arbeitsverfahren und verdient daher nach beiden Richtungen hin allgemeine Anwendung. Eisen wird bekanntlich von verdünnten Säuren angegriffen und zwar in jeder seiner vielerlei Varietäten, als Schmiedeeisen, Stahl u. Roheisen. Hier und da kommt man jedoch auf Stücke, welche fast nicht oder gar nicht angegriffen werden; sie verhalten sich passiv, welche Eigenschaft durch Ausglühen des betr. Stückes beseitigt werden kann, durchaus aber keinen Schluss auf besondere Güte gestattet, denn selbst das beste Schmiedeeisen, der dichteste Stahl werden von Säure angegriffen. Vf. hatte in Wien eine schöne u. reichhaltige Sammlung von Aetzproben ausgestellt u. veröffentlicht jetzt in den Techn. Blättern charakteristische Zeichnungen geätzter Eisen- u. Stahlsorten mit einigen Erläuterungen. Er hat nach vielerlei Versuchen mit Salpeters., Schwefels., Salzs., Gemengen derselben Aetzflüssigkeiten mit Kupfersalzen etc. gefunden, dass ein Gemenge von 1 Thl. Salzs. u. 1 Thl. Wasser, dem eine Spur Chlorantimonlösung zugesetzt ist, eine besonders empfehlenswerthe Aetzflüssigkeit abgiebt. Der Zusatz von Chlorantimon macht die geätzte Fläche weit widerstandsfähiger gegen Rosten, und so wird es möglich, durch gutes Waschen in heissem Wasser nach dem Aetzen und Auftragen einer schützenden Schicht von Dammarlack die geätzte Flasche ziemlich rein aufzubewahren. Die Aetzungen nimmt Vf. so vor, dass das zu ätzende, durch Feile oder Schleifstein geebnete Profil mit einem 2 Centim. hohen Wachsrande versehen wird, ähnlich wie beim Aetzen der Kupferstichplatten vorgegangen zu werden pflegt; in dem so entstehenden Raume wird die Säure gefüllt, welche bei der Temperatur von 12—20° C. sehr bald zu wirken beginnt, was an der Gasentwickelung ersichtlich ist. Bei Winterkälte geht das Aetzen schlecht. Die Zeit der Einwirkung beträgt meist 1—2 Stunden und soll im allgemeinen so lange erstreckt werden, bis die Textur zu Tage tritt. Man kann sich von dem Fortschreiten der Einwirkung leicht dadurch überzeugen, dass man etwa von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Stunde die Säure abgiesst und, ohne den Wachsrand zu entfernen, mit einem Pinsel und Spritzflasche den auf der Aetzfläche meist ausgeschiedenen Kohlenstoff (Graphit) abwäscht, und falls die Aetzung noch nicht genügend erscheint, von Neuem Säure einwirken lässt.

Ist der Zusatz von Chlorantimon zur Säure zu gross gemacht worden, so scheidet sich in kurzer Zeit nach Beginn der Einwirkung ein schwarzer Niederschlag ab, der sich leicht von Graphit unterscheiden lässt; derselbe wird übrigens nicht merklich, wenn pro 1 Liter Säure nur 1 Tropfen conc. Chlorantimonlösung zugesetzt wurde, was reichlich genügt.

Nach erfolgter hinlänglicher Aetzung wird der Wachsrand entfernt und die geätzte Fläche nach einander in mehreren Wässern, deren erstes durch geringen Laugezusatz etwas alkalisch gemacht ist, mittels Abbürsten gewaschen, dann abgetrocknet und mit Dammarlack bestrichen. Tritt nach einigen Stunden dennoch ein Rosten ein, so wird die Lackschicht mit Terpentinöl abgewaschen, dadurch der Rost mit entfernt und hierauf von Neuem lackirt.

Das Verhalten der verschiedenen Eisensorten bei der Aetzung ist im Wesentlichen Folgendes. Weiches oder sehniges Schmiedeeisen wird, wenn dasselbe vorzüglicher Qualität ist, von der Säure selbst bei mehrstündiger Einwirkung so gleichmässig angegriffen und die Kohlenstoffabscheidung ist so unmerklich, dass die Aetzfläche leicht und matt glänzend bleibt. Etwa vorhandene unganze Stellen und Aschenlöcher kommen hierbei zum Vorscheine.

Feinkorn-Eisen verhält sich ganz ähnlich, die Aetzfläche ist meist noch gleichförmiger, aber etwas dunkler.

Grobkorneisen und kaltbrüchiges Eisen werden von der Säure weit intensiver als die beiden früher genannten Sorten angegriffen. Schon nach etwa 10 Minuten ist die Oberfläche, besonders bei letzterer Sorte, schwarz. Belässt man die Säure ca. 30 Minuten, so kann man einen schwarzen Schlamm abwaschen und doch sieht, trotz allen Waschens, die Oberfläche schwarz aus und ist mit zahlreichen kleinen Löchern besäet. Gewisse Partien werden hierbei gewöhnlich mehr in der Tiefe zerfressen, andere bleiben, wenn auch geschwärzt und etwas porös, doch etwas besser erhalten. Hiervon kann man sich dadurch ein deutliches Bild verschaffen, dass man nach ca. einstündiger Aetzung, Abwaschen und Trocknen die Aetzoberfläche mit einer Polirfeile leicht überfährt.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Giesecke & Devrient** in Leipzig.

№ 43. **Chemisches** 28. October 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Die Galvanoplastik auf der Wiener Weltausstellung, von H. Meidinger. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

J. Lermontoff, Ueber das Verhalten des *Methylenjodids gegen Aethylamin*, *Triäthylamin und Anilin*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1252.)

J. Lermontoff, Ueber das *Sulphocyanmethylen*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1282.)

Rob. Schiff, Ueber die Einwirkung von *Bromallyl auf salpetrigsaures Silber*. Vf. hat diese von E. Brackebusch beschriebene Einwirkung wiederholt u. nicht bestätigt gefunden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1141.)

B. Proskauer, Ueber *Selencyanäthylen* und *Selencyanmethylen*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1279.)

C. L. Jackson, Ueber einige neue organische *Selenverbindungen*: *Dibenzyldiselenid* u. *Trimethylselenin*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1277.)

F. Baumstark, Eigenthümliche Bildung einer *Aethylidenverbindung*. Bei der Darstellung von Jodäthylen durch Einleiten von Aethylen in alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende Jodlösung, wobei es zweckmässig erschien, auf 65° zu erwärmen, wurde das Auftreten eines eigenthümlichen senfölartigen Geruches bemerkt, der auch hartnäckig den gewaschenen Jodäthylenkrystallen anhaftete. Wurde die vom Jodäthylen abgegossene Mutterlauge mit Wasser vermischt, so schied sich ein schweres Oel von dem gleichen Geruche ab. Es wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und dann rectificirt. Es ging fast constant bei 155° über. Die Analysen führten zu der Formel C_4H_9JO. Vf. macht dann nähere Angaben über die beste Art der Darstellung, das Verhalten und die Constitution dieser Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1172.)

S. Reymann, Ueber einige Derivate des *secundären Butylalkohols*: Butylmerkaptan und Butylsulphid. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1287.)

A. Steiner, Einwirkung des *Broms auf Methylacetat*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1284.)

C. Osterland, Zur Kenntniss der *Malonsäure*: Malonsäuremethyläther u. Malonamid. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1286.)

V. Meyer und **J. Locher**, Ueber eine neue Bildungsweise der *Aethylnitrolsäure*: durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1137.)

W. Koenigs, Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid auf Aethylendisulphonsäure*. Die von Barbaglia u. Kekulé gemachte Beobachtung (C.-Bl. 1872. 820), dass die Sulphonsäuren der aromatischen Reihe durch Phosphorsuperchlorid unter Bildung gechlorter Kohlenwasserstoffe zersetzt werden, liess es wünschenswerth erscheinen, Sulphonsäuren der Fettreihe in ähnlicher Weise zu untersuchen. Es wurde dazu Aethylendisulphonsäure gewählt. Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf neutrales schwefligsaures Kalium wurde in bekannter Weise äthylendisulphonsaures Kalium dargestellt und das getrocknete Salz mit Phosphorsuperchlorid (2 Mol.) behandelt. Das Product wurde in Eiswasser gegossen und so eine nach einiger Zeit der Hauptmenge nach erstarrende Substanz erhalten, welche durch Trocknen auf porösen Platten von noch anhaftendem Phosphoroxychloride befreit werden konnte. Das aus trocknem Aether umkrystallisirte, in schönen Nadeln krystallisirte Pro-

duct wurde durch die Analyse als Aethylendisulphonchlorid erkannt. Es schmilzt bei 91°, ist nicht unzersetzt destillirbar und gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Für sich auf 150° erhitzt, verkohlt es unter Entwickelung von Salzsäure und schwefliger Säure. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entwickelt es Aethylchlorid und schweflige Säure. Das gereinigte Chlorid wurde von Neuem mit Phosphorsuperchlorid (1 Mol.) in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen entwich viel Salzsäure und schweflige Säure. Der Inhalt der Röhren, bei etwa 30 Mmtr. Druck der fractionirten Destillation unterworfen, siedete, nachdem das Phosphoroxychlorid überdestillirt war, bei 125—127°. Die Analyse dieser Fraction ergab sehr annähernd die Zusammensetzung des Chlorisäthionsäurechlorides. Auch die sonstigen Eigenschaften bestätigen dies, ebenso eine Analyse des aus dem Chlorid dargestellten krystallisirten, chlorisäthionsauren Silbers. Nach diesen Erfahrungen konnte, zum Studium der weiteren Einwirkung des Phosphorsuperchlorides, das Chlorisäthionsäurechlorid aus isäthions. Kalium dargestellt werden. Es wurde wiederum im zugeschmolzenen Rohre 1 Mol. Chlorisäthionsäurechlorid mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid auf 200° erhitzt. Die Einwirkung findet nur schwierig und langsam Statt. Unter den Producten konnte Aethylenchlorid mit Sicherheit nachgewiesen werden; gleichzeitig waren höher gechlorte Producte und schwefelhaltige Verbindungen (Merkaptan etc.) entstanden; Aethylenchlorid war, wie es scheint, nicht gebildet worden. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf äthylendisulphonsaures Salz schrittweise die folgenden Verbindungen gebildet werden:

$$C_2H_4\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases} \qquad C_2H_4\begin{cases}SO_2Cl\\SO_3Cl\end{cases} \qquad C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_3Cl\end{cases} \qquad C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}.$$

(Ber. Chem. Ges. **7**. 1163.)

E. Baumann, Ueber *Sarkosinharnsäure*. Trägt man Harnsäure in geschmolzenes Sarkosin ein und erhitzt noch kurze Zeit, so wird die Anfangs trübe undurchsichtige Masse unter Entwickelung von Wasserdämpfen allmälig klar; nach dem Erkalten löst sich dieselbe leicht in heissem Wasser und beim Abkühlen scheiden sich schöne prismatische Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden. Dieselben besitzen die Zusammensetzung von Harnsäure + Sarkosin — 1 Mol. Wasser; die Krystalle besitzen 2 Mol. Krystallwasser, sind in kaltem Wasser etwas schwer, leicht in heissem löslich. Man hat bis jetzt nicht versucht, ihrer Constitution nach bekannte Atomcomplexe in das Harnsäuremolekül einzuführen, vielleicht sind aber gerade derartige Verbindungen geeignet, um weitere Aufschlüsse über das noch dunkle Capitel der Constitution der Harns. zu geben; daher schien es von Interesse, die Sarkosinharnsäure einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, mit der Vf. noch beschäftigt ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1152.)

E. Baumann, Ueber eine *Verbindung von Sarkosin und Guanidin*. Erhitzt man Sarkosin mit salzsaurem Guanidin, so erhält man eine klare geschmolzene Masse, die in heissem Alkohol leicht löslich ist; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne tafelförmige Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wurden. Die Analyse derselben führte zu der Formel einer Verbindung von salzsaurem Guanidin u. Sarkosin, deren Verhalten und Constitution Vf. beschreibt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1151.)

A. Brückner, Ueber einige *Nitroderivate des Sulphocarbanilids*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1234.)

C. Hell und **E. Medinger**, Ueber das Vorkommen und die Zusammensetzung von *Säuren im Rohpetroleum*. Die Vff. hatten durch Matschekko aus der Petroleumraffinerie von G. Wagenmann in Wien eine braune flüssige Säure erhalten, welche von demselben in dem wallachischen Steinöle entdeckt und mit dem Namen *Mineralölsäure* bezeichnet worden war. Die Vff. haben diese Säure untersucht und bei der Analyse Zahlen gefunden, welche am besten mit der Formel $C_{11}H_{20}O_2$ übereinstimmen. Auch haben sie Salze dieser Säure untersucht. Ueber die Constitution geben sie einige Formeln, doch sprechen sie sich noch nicht bestimmt darüber aus, unterlassen es auch noch, der Säure einen Namen zu geben. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1216.)

L. Claisen, Beiträge zur Kenntniss des *Mesityloxydes und des Phorons*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1168.)

A. Ladenburg, Ueber das *Mesitylen*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1133.)

R. Fittig und **E. Mager**, Beiträge zur Entscheidung der *Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe*. Fittig hat vor Kurzem (Ber. Chem. Ges. **7**. 181) eine Zusammenstellung der einfacheren Disubstitutionsproducte des Benzols publicirt, wie sie sich aus den meisten und besten der seitherigen Untersuchungen ergiebt. Dabei wurde indess bemerkt, dass noch Widersprüche vorhanden seien, und die Hoffnung ausgesprochen, dass diese durch die bereits begonnene Wiederholung der Versuche verschwinden würden. Die Vff. haben nun Versuchsreihen begonnen, welche dahin gerichtet sind, einmal dieselben Reactionen vom Benzol bis zu den Dioxybenzolen in allen drei Reihen neben einander genau zu studiren und dabei namentlich auf den Verlauf der Reactionen und die etwa gebildeten Nebenproducte sorgfältig Rücksicht zu nehmen. Sie theilen jetzt das erste Bruchstück dieser Ar-

beit mit. In der Parareihe sind sie vom Nitrobrombenzol ausgegangen, haben dasselbe in Bromanilin und dieses durch Reduction in Bromphenol umgewandelt. Das aus letzterem dargestellte Dioxybenzol ergab sich als reines *Resorcin*, so dass es als feststehendes Factum angesehen werden kann, dass das Parabromphenol mit schmelzendem Kalihydrate nur Resorcin und dabei kein anderes zweiatomiges Phenol liefert. Die Versuche in der Orthoreihe wurden mit Bromnitrobenzol begonnen, welches man in Bromanilin umwandelte. Die Untersuchung des daraus entstehenden Orthobromphenoles ist noch nicht beendigt. (Ber. Chem. Ges. 7. 1175.)

P. Chrustschoff, Beiträge zur Kenntniss des *Aethylphenols* und der *Aethylbenzolsulphonsäuren*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1165.)

E. Weber und **Th. Zincke**, Ueber die *Nebenproducte von der Darstellung des Benzyltoluols*. Diese sind im Wesentlichen *mehrfach benzylirte Toluole*, in kleineren Mengen ausserdem noch Anthracen und verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe, welche höchst wahrscheinlich mit dem Toluol in keiner Beziehung stehen, sondern ihre Bildung nur dem Benzylchlorid verdanken. (Ber. Chem. Ges. 7. 1153.)

C. Engler und **H. E. Berthold**, Darstellung und Eigenschaften des *Triphenylbensols*. Dasselbe lässt sich durch Einwirkung vollkommen trockner Salzsäure auf Acetophenon darstellen. Es bildet sich durch Abspaltung dreier Moleküle Wasser aus 3 Mol. Acetophenon:

$$3(C_6H_5.CO.CH_3) = C_{24}H_{18} + 3H_2O.$$

Es ist schwer löslich in wässerigem Weingeiste, leichter in absolutem Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Benzol. In sehr schönen durchsichtigen Krystallen erhält man dasselbe, wenn man eine vollkommen klare ätherische Lösung langsam an der Luft verdunsten lässt. Krystallsystem rhombisch. Schmelzp. 169—170° (nicht 167 bis 168°); siedet erst über der Temperatur des Schwefeldampfes. Dargestellt wurden Brom- und Nitroderivate des Triphenylbenzols. (Ber. Chem. Ges. 7. 1123.)

W. Homilian, *Synthese des Triphenylmethans und des Methylphenyl-Diphenylmethans*. (Ber. Chem. Ges. 7. 1203.)

P. Wagner, Ueber *Nitrokresol*. Die Salze desselben zersetzen sich sowohl beim Kochen ihrer Lösung als auch beim Erhitzen im trocknen Zustande. Mit Zinn und Salzsäure giebt es Amidokresol, $C_6H_3.CH_3.NH_2OH$, welches in weissen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt. Das salzs. Salz des letzteren, in absolutem Alkohol gelöst, mit salpetriger Säure übersättigt und darauf mit Aether versetzt, giebt eine Verbindung, welche im reinen Zustande nicht dargestellt werden konnte; doch aus der Analyse ihres Platinsalzes ergab sich die Zusammensetzung des Diazokresols. Das trockne Silbersalz des Nitrokresols, mit Jodmethyl behandelt, liefert den entsprechenden Aether. (Ber. Chem. Ges. 7. 1269.)

O. Zeidler, Verbindungen von *Chloral mit Brom- u. Chlorbenzol*. 1 Thl. Brombenzol und 2 Thle. Chloralanhydrid geben eine Verbindung von der Zusammensetzung $CCl_3.CH.(C_6H_4Br)_2$, welche durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung in *Dimonobromphenyldichloräthylen*, $CCl_2.C(C_6H_4Br)_2$, übergeht und durch Erwärmen mit rauchender Salpeters. eine aus Alkohol krystallisirende Verbindung, nämlich *Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan*, $C_{14}Cl_3Br_2(NO_2)_2H_7$, giebt. Ferner wurden noch gewonnen *Dimonochlorphenyltrichloräthan*, $CCl_3.CH.(C_6H_4Cl)_2$, *Dimonochlorphenyldichloräthylen*, $CCl_2.C(C_6H_4Cl)_2$ und *Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan*, $C_{14}Cl_5(NO_2)_2H_7$. (Ber. Chem. Ges. 7. 1180.)

Jul. Weiler, Ueber die Einwirkung von *Methylal auf Toluol*, *Benzylchlorid und Diphenyl*. 1 Thl. Methylal mit 3 Thln. Toluol und 12 Thln. Eisessig gemischt und dann mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt geben nach der Methode von Baeyer *Dimethylphenylmethan*, $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$. Daraus wurden das Dibrom- und das Dinitroderivat $C_{15}H_{14}Br_2$ und $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$ dargestellt. — Durch Oxydation des Ditolylmethans mit einer Mischung von saurem chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wurde *Dimethylbenzophenon*, $C_{15}H_{14}O$, und daraus durch Behandlung in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam das *Dimethylbenzhydrol*, $C_{15}H_{16}O$, erhalten. *Toluylbenzoësäure* bildet sich neben dem Dimethylbenzophenon, und durch Weiteroxydation derselben entsteht *Benzophenondicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_5$. Leitet man Dimethylphenylmethan durch eine glühende, mit Bimsstein gefüllte Verbrennungsröhre, so geht es unter Wasserabspaltung in das *Methylanthracen*, $C_{15}H_{12}$, über, welches durch Oxydation mit Chromsäuremischung in *Anthrachinonmonocarbonsäure*, $C_{15}H_8O_4$, übergeht. Methylal und Benzylchlorid, mit Eisessig und conc. Schwefelsäure wie oben behandelt, geben *Dichlordimethylphenylmethan*, $C_{15}H_{14}Cl_2$. Methylal mit Diphenyl in gleicher Weise behandelt, giebt *Diphenylphenylmethan*, $C_{25}H_{20}$, welches mit Chromsäuremischung gekocht *Diphenylphenylketon*, $C_{25}H_{18}O$, liefert, das seinerseits mit Natriumamalgam *Diphenylbenzylhydrol*, $C_{25}H_{20}O$, giebt. (Ber. Chem. Ges. 7. 1181.)

Ad. Baeyer, *Aldehyd und Benzol*. Wenn man unter gewissen Vorsichtmaassregeln Paraldehyd auf conc. Schwefelsäure und Benzol einwirken lässt, so erhält man, geradeso wie unter Anwendung von Chloral Diphenyltrichloräthan gebildet wird, *Diphenyläthan* nach

$$CH_3.CHO + 2C_6H_6 = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. 7. 1190.)

O. Fischer, Einwirkung von *Chloral und Aldehyd auf Toluol.* 1 Mol. Chloral und 2 Mol. Toluol mit conc. Schwefelsäure versetzt geben *Dimethylphenyltrichloräthan*, welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in *Dimethylphenyldichloräthylen* übergeht und mit rauchender Salpetersäure *Dinitrodimethylphenyltrichloräthan*, $C_{16}H_{13}(NO_2)_2Cl_3$ giebt. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung wurde aus der Trichloräthanverbindung *Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan* erhalten. 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Toluol mit conc. Schwefelsäure versetzt, geben *Dimethylphenyläthan*, $CH_3.CH.C_6H_4.CH_3)_2$. Die Ausbeute ist eine gute. Dieses giebt durch Oxydation mit Chromsäuremischung *Dimethylphenylketon* und liefert beim Durchleiten seiner Dämpfe durch eine mit Bimsstein gefüllte glühende Röhre *Methylanthracen*, $C_{15}H_{12}$, welches bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig *Anthrachinonmonocarbonsäure*, $C_{14}H_7(COOH)O_2$, liefert. Ein Bromsubstitutionsproduct, $C_{15}H_{10}Br_2$, wurde durch Behandlung des Methylanthracens in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 Mol. Brom erhalten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1191.)

E. Jäger, Ueber eine Verbindung von *Chloral mit Thymol.* Eine solche Verbindung, *Dithymyltrichloräthan*, $C_{22}H_{27}Cl_3O_2$, wird erhalten, wenn man in 1 Mol. Chloral 2 Mol. Thymol auflöst und dann unter guter Abkühlung und Umrühren etwa die 4—5fache Menge conc. Schwefelsäure hinzubringt. Die Reaction verläuft also geradeso wie bei der Einwirkung von Benzol und Chloral unter gleichen Umständen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1197.)

Edm. ter Meer, Ueber die Verbindungen von *Phenol mit Aldehyden. Dimethoxylphenylmethan*, $CH_2.(C_6H_4.O.CH_3)_2$, entsteht auf indirectem Wege durch Einwirkung von Anisol auf Methylal, Eisessig und conc. Schwefelsäure. *Dioxyphenyltrichloräthan*, $CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$, durch Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. Chloral. *Dioxyphenyläthylen*, $CH_2.C(C_6H_4.OH)_2$, durch Einwirkung von Zinkstaub auf die vorige Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1200.)

F. Krafft, Ueber *Thiobenzol u. Thioanilin* (vergl C.-Bl. 1874. 311). Vf. hat verschiedene Substitutionsproducte des Thiobenzols dargestellt, indem er dabei jedes Mal sowohl vom sogen. Phenylsulphid als auch vom Thioanilin ausging. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1164.)

P. Chrustschoff, Ueber *gemischte Sulphone.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1167.)

E. Erlenmeyer, Ueber die relative Constitution der *Diazoverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1110.)

O. Klusemann, Ueber die *Phenylenoxaminsäure:* Phenylendiamin wurde in Gegenwart von Alkohol mit Oxalsäure behandelt, wobei sich eine leicht lösliche und eine sehr schwer lösliche Verbindung bildeten. Erstere erwies sich als das oxals. Salz des Phenylendiamins, die zweite ist die Oxaminsäure des Phenylendiamins, welche auch durch längeres Kochen einer Lösung von oxals. Phenylendiamin erhalten werden kann. Sie krystallisirt in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche einen Stich ins Röthliche besitzen. Die Krystalle schmelzen erst bei ganz hoher Temperatur unter Verkohlung. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1261.)

E. Sell und **G. Zierold**, Ueber *Isocyanphenylchlorid.* Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volumen Chloroform nach $C_6H_5NCS + 4Cl = C_6H_5NCCl_2 + SCl_2$. Vf. beschreibt das Verhalten dieses Körpers zu Eisessig, Silberoxyd, Schwefelwasserstoff, Anilin, Wasser und Alkohol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1228.)

Peter Griess, Ueber Einwirkung von *Salpeter-Schwefelsäure auf Orthonitrobenzoës.* Hierbei entstehen vier verschiedene Säuren: Strychninsäure u. drei isomere Dinitrobenzoësäuren, von denen zwei neu sind, nämlich die Säuren 1.2.5, 1.2.4 und 1.2.6. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1223.)

V. v. Richter, Zur *Synthese der aromatischen Säuren.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1145.)

W. Weith und **R. Bindschedler**, Ueber eine neue Bildungsweise der *Phtalsäure.* Die Vff. fanden, dass durch Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf Anthrachinon Phtalsäure entsteht. Dieser mit der Bildung der Anthrachinonsulphosäuren parallel laufende Vorgang findet seinen einfachsten Ausdruck in der Gleichung:

(Ber. Chem. Ges. **7**. 1106.)

A. W. Hofmann, Ueber das *ätherische Oel von Lepidium sativum.* Dasselbe ist in frischem Zustande durchsichtig, von lichtgelber Farbe und erwies sich als identisch mit dem Tropäolumöle, nämlich als das Nitril der Phenylessigsäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1298.)

F. v. Dechend, Ueber *Selenbenzamid*, C_7H_7NSe. Dasselbe wurde erhalten durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1269.)

M. Mac Hugh, Ueber die Darstellung eines *dinitrirten Benzanilides* u. sein Verhalten gegen Reductionsmittel. Ein solches wurde durch Einwirkung von Nitranilin auf Nitrobenzoylchlorid erhalten. Vf. beschreibt zuerst die Darstellung dieser beiden Verbindungen und dann die Reaction derselben auf einander. Das Product hat die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_4(NO_2)O \\ H \end{matrix}\right\}N.$$

Die eine Nitrogruppe befindet sich also im Benzoylreste, die andere in der Phenylgruppe. Durch Reduction mit Schwefelammonium erhielt man eine Verbindung, in welcher an Stelle der beiden Nitrogruppen 2 Amidogruppen enthalten sind. Mit nascirendem Wasserstoffe (aus Zinn und Salzsäure) wurde das Chlorid einer Base erhalten, welcher wahrscheinlich die Formel $(C_6H_4)(C_7H_4)H_3.N_3$ zukommt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1266.)

R. Lussy, Ueber einige Derivate des *Toluylendiamins*. *Toluylenurethan* entsteht durch Einwirkung von Toluylendiamin auf Chlorkohlensäureäther: *Toluylensulphoharnstoff* durch Einwirkung von schwefelsaurem Toluylendiamin auf Kaliumsulphocyanat. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1263.)

G. A. Barbaglia, Ueber einige *Derivate des α-Phenylendiamins*: Diacetophenylendiamin, Mononitrodiacetophenylendiamin, Azophenylendiamin, Nitroamidophenol. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1257.)

P. T. Austen, Ueber einige neue *Nitrodiphenylamine*: Parapikrylmetanitranilin, Parapikrylparanitranilin, Parapikrylmetapikrylamin, Diparapikrylamin, Paradinitrophenylmetanitranilin, Paradinitrophenylparanitranilin, Bariumdiparapikryldiamin. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1248.)

A. Stebner, Ueber die Einwirkung des *Anilins auf knallsaure Salze*. Anilin wirkt auf Knallquecksilber Anfangs nicht, nach einiger Zeit aber sehr heftig ein. Man mildert die Reaction durch Zusatz von Alkohol. Das Reactionsproduct ist fein vertheiltes metallisches Quecksilber und eine dem amorphen Phosphor sehr ähnliche Masse. Daraus lässt sich ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_8N_2O_2$ ausziehen, welchen man als ein Anilin auffassen kann, in dem der eine Ammoniakwasserstoff durch die Gruppe (CH_2NO_2)=Nitromethyl ersetzt ist. Ausserdem entsteht dabei *Diphenylguanidin*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1244.)

G. A. Smyth, Ueber die Einwirkung von *Schwefelsäure auf substituirte Aniline*. Vf. hat die Monosulphosäure des Dimethylanilins, des Monomethylanilins, des Monoäthylanilins und des Diäthylanilins dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1237.)

C. Schöller, Ueber *aromatische Sulphine*. Durch Einwirkung von Methyljodid auf Benzylsulphid erhielt Vf. ein Gemenge von Benzyldimethylsulphinjodid und Trimethylsulphinjodid. Die Reaction verläuft zuerst nach der Gleichung

$$2(CH_3J) + (C_7H_7)_2S = 2C_7H_7J + (CH_3)_2S.$$

Das gebildete Methylsulphid verbindet sich dann einerseits mit dem Benzyljodid zu Benzyldimethylsulphinjodid

$$(CH_3)_2S + (C_7H_7)J = C_7H_7(CH_3)_2SJ,$$

andererseits mit einem weiteren Mol. Methyljodid zu Trimethylsulphinjodid

$$(CH_3)_2S + (CH_3)J = (CH_3)_3SJ.$$

Die Reaction bei Anwendung von Aethyljodid verläuft unter gleichen Umständen viel langsamer. (Ber. Chem Ges. **7**. 1274.)

M. T. Lecco, Ueber einen dem Magdalaroth analogen *Farbstoff*. Azodinaphtyldiamin (dessen Darstellung Vf. beschreibt) giebt mit salzs. Paratoluidin eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{27}H_{21}N_5HCl$, welche in alkoholischer Lösung die nämliche Fluorescenzerscheinung wie das Magdalaroth zeigt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1290.)

E. Fischer, Ueber *Fluorescein* und das *Phtalein des Orcins*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1211.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

C. Liebermann, Ueber *Xylindein*. Dieser von Fordos und Rommier untersuchte Farbstoff, welcher sich unter dem pathologischen Einfluss von Peziza aeruginosa in absterbendem Holze entwickelt, ist von dem Vf. aus solchem Holze (durch Phenol) extrahirt und rein dargestellt worden. Er bildet kleine, stark kupferglänzende, vierseitige krystallinische Plättchen, welche mit Phenol, dann mit Aether gewaschen in Glanz und Farbe dem Cörulignon oder sublimirtem Indigo nicht unähnlich sehen. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln unlöslich; in conc. Schwefelsäure mit grasgrüner, in Phenol und Anilin mit schön dunkelgrüner Farbe löslich. Die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Substanz wurde gefunden: 68,48 p. c. C, 4,71 H und 1,0 p. c. N, woraus sich ergiebt, dass der geringe Stickstoffgehalt nur accessorisch sein kann. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1102.)

E. Reichardt, *Alkoholische Gährung des Milchzuckers und der Milch*. Vf. hatte Gelegenheit einen Fall dieser Art zu beobachten. Die in Gährung befindliche Milch hatte den Rahm oben abgeschieden und stiess denselben hoch schäumend heraus, so dass selbst hohe Gefässe nach wenigen Stunden wieder von dickem Schaume erfüllt waren. Man argwöhnte einen Einfluss des Futters oder der Thiere und sendete deshalb gährende Milch und dieselbe frisch denselben Thieren entnommen. Letztere ging jedoch in den Laboratoriums-

räumen nicht in Gährung über, während sie bei ersterer ununterbrochen stattfand. Die mikroskopische Prüfung ergab, nach Entfernung des Fettes mittelst Aether, in grosser Menge die Milchsäurepilze, welche in den bekannten baumähnlichen Formen und Verästelungen vorhanden waren. Ausserdem fand sich aber auch thatsächlich alkoholische Hefe in rundlicher oder etwas länglicher Form, wie sie bei Obergährung und angehender Säuerung vorkommt, Alles den hier waltenden Verhältnissen entsprechend. Endlich kam auch vereinzelt die stabförmige Essighefe vor. Auf diese Veranlassung hin versetzte Vf. Milchzuckerlösungen von 10, 5 und 3 p. c. mit viel und wenig Hefe. Bei viel Hefe trat allerdings alkoholische Gährung ein, bei wenig dagegen nicht. Die der Art in alkoholische Gährung übergegangene Milch enthielt aber keineswegs so grosse Mengen Hefe, dass auf die Masse derselben besonderes Gewicht zu legen wäre. In Folge dessen wurde die anderweite, wichtige Bedingung für die alkoholische Gährung, die Wärme, genau beobachtet und sofort bestätigt, dass bei 30° C. auch der Milchzucker durch Hefe in alkoholische Gährung übergehe. Auf gleiche Weise geht Milch, selbst mit wenig Hefe, bei 30° in alkoholische Gährung über. Temperaturerhöhung bis 40° verstärkt die Gährung, jedoch über 40° hört diese bald auf. Am besten und gleichmässigsten gohr die 10 proc. Lösung vom Milchzucker. Sauer gewordene Milch zeigte ganz dieselben Erscheinungen, nur langsamer und später, so dass die Säuerung eher hinderlich als fördernd zu wirken scheint. (Arch. Pharm. [3] **5**. 210).

F. Sestini, G. Del Dorre und **A. Baldi** haben verschiedene *italienische Weine* untersucht. Der Alkoholgehalt schwankt zwischen 13 und 14 Vol. p. c.; der Gehalt an freier Säure beträgt im Mittel 6—7 p. m ; der feste Rückstand ist sehr verschieden und im Allgemeinen bei den südlicheren Weinen grösser; die Mineralsubstanzen erreichen in wenigen Fällen $^1/_2$ p. c., viele Weine enthalten 3—4 p. m., die meisten aber weniger. Bei 82 der besten Weine wurden ausserdem der Gehalt an Gerbstoff, Glykose, Glycerin (approximativ), sowie das Verhältniss zwischen fixen und flüchtigen Säuren bestimmt. Der Zuckergehalt beträgt in vielen sicilianischen Weinen 13—20 p. c., er nimmt gegen Norden hin rasch ab und bei den meisten Sorten aus Mittel- und Nord-Italien beträgt er nur $^1/_2$ p. c. Der Gerbstoff scheint zu dem Zucker in umgekehrtem Verhältniss zu stehen. Er ist im Allgemeinen nur in geringer Menge vorhanden, etwa 1—2 p. m. und bei den zuckerreichen Weinen nur etwa $^1/_3$ p. m. Der höchste Glyceringehalt findet sich in den sicilianischen Weinen, erreicht aber kaum $1^1/_2$ p. c. Der Gehalt an flüchtigen Säuren beträgt 1—2 p. m., im Durchschnitt etwa $^1/_4$ des Gesammtsäuregehalts. Die aromatischen Weine enthalten die relativ grössten Mengen von flüchtigen Säuren. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1294.)

J. Etzinger. Ueber die *Verdaulichkeit der leimgebenden Gewebe.* Vf. prüfte einerseits die Einwirkung des künstlichen Magensaftes auf Nackenband, Sehnen, Knorpel und Knochen und fütterte andererseits mit den geeignet zugerichteten Substanzen einen Hund, dessen Stickstoffausscheidung durch mehrtägiges Hungern auf einen constanten niedrigen Werth gesunken war. — Die Steigerung des Stickstoffgehaltes nach Zuführung der betreffenden Substanz ist der Maassstab für ihre Ausnutzung im Körper. I. Knochen. Knochenpulver durch Raspeln aus der compacten Substanz von Rinderknochen dargestellt, löste sich ziemlich reichlich in Salzsäure von 0,3 p. c. Bei 10tägiger Digestion von 10 Grm. des Pulvers mit im Ganzen 1200 C.-C. der verdünnten Säure blieb nur 1,83 Grm. ungelöst. Der Rückstand war reicher an organischer Substanz, wie die ursprüngliche Substanz, jedoch auch organische Substanz reichlich in Lösung. Bei Hinzufügung von Pepsin (Glycerinauszug der Magenschleimhaut) ging relativ mehr organische Substanz in Lösung. — Der Versuchshund zeigte nach Darreichung von je 150 Grm Knochen eine Zunahme der Harnstoffausscheidung von 8 Grm. pro Tag. Eine Aufnahme von Kalk aus den Knochen liess sich nicht nachweisen, im Gegentheil zeigte der Gehalt des Harns daran eine Abnahme. Vf. vermuthet, dass der Grund für diese Erscheinung in der durch Zuführung des Leimes verminderten Zersetzung von Körpergeweben liege. Die Phosphorsäure zeigte eine geringe Steigerung. Dem entsprechend enthielten die während der Fütterung mit Knochen entleerten Fäces 308,5 Grm. Asche, d. h. noch etwas mehr als die verfütterten Knochen. II. Knorpel (Rippenknorpel vom Kalb) lösten sich nicht unbeträchtlich in Salzsäure von 0,3 p. c., nämlich 24,3 p. c., sehr viel mehr nach Zusatz von Pepsin = 74,9 p. c. Nach Fütterung mit Knorpeln enthielt der Koth nur Spuren davon, die Harnstoffausscheidung zeigte eine Steigerung um etwa 11 Grm. nach Fütterung von 72,2 trocknem Knorpel (bei 100°). III. Sehnen unterlagen der Einwirkung 0,3 p. c. Salzsäure nur wenig; es lösten sich bei 8tägiger Digestion 12,05 p. c., in dem Pepsingemisch zeigten sie sich dagegen schon nach 3 Tagen grösstentheils zerfallen und gelöst, es waren in Lösung gegangen 94 p. c. Die Lösung bildete nach dem Neutralisiren und Eindampfen keine Gallerte. Aehnlich verhielt sich auch das Ligamentum nuchae vom Ochsen: bei 10tägiger Digestion verschwand es vollständig bis auf einen unbedeutenden Rückstand. Der Hund erhielt nach mehrtägigem Hungern an einem Tage 367,1 Grm. Sehnen, am nächsten 360,3 Grm. entsprechend 245,8 Grm. Trockensubstanz. Im Koth liess sich nur eine verschwindend kleine Menge von Sehnen nachweisen. Die Stickstoffausscheidung des Harns stieg um 21,2 Grm. (die Sehnen enthielten 46,6 Grm.).

Somit unterliegen alle leimgebenden Gewebe der Verdauung und Ausnutzung: am umfangreichsten die Sehnen, dann die Knorpel, endlich die Knochen, von denen weniger organische Substanz resorbirt wird, wahrscheinlich wegen ihres schnellen Durchganges durch den Darmcanal. Im Anschluss hieran ist noch das Verhalten des Leimes untersucht. Vf. bestätigt die früheren Angaben von Frerichs und Kühne, dass der Leim durch Digestion mit Pepsin und Salzsäure sein Gelatinirungsvermögen einbüsst. (Ztschr. f. Biol. **10**. 84; Med. C.-Bl. 1874. 712.)

H. Kämmerer, Ueber die *arzneiliche Wirkungsweise des Jodkaliums und des Sublimates*. Ueber die *Zerlegung des Jodkaliums* im Organismus. Vf. spricht sich über das Zustandekommen der Wirkung des Jodkaliums dahin aus, dass 1. die Wirkung des freien Jods als Arzneimittel auf der directen Zerstörung damit in Berührung gebrachter Körpertheile beruhe und 2. die allgemeine Wirkung des Jodkaliums auf den Organismus völlig identisch sei mit der localen des freien Jods, dass die Identität beider sich aber nur durch die Annahme einer Zerlegung des Jodkaliums im Blut unter Ausscheidung von Jod erklären lasse. Diese Annahme stützt sich auf die Reaction zwischen Jodkalium, Kohlensäure und Sauerstoff und stimmt überein mit der von Binz über die Wirkung des Jodkaliums ausgesprochenen. Die Ansicht über den Verlauf der Zerlegung innerhalb des Organismus, welche Vf. ausspricht, ist aber eine von der Binz'schen wesentlich verschiedene. Binz drückt die Zerlegung aus durch die Gleichung

$$2\,KaJ + CO_2 + O = K_2CO_3 + 2\,J,$$

welche nach Vf. unmöglich ist, weil Jod auf wässrige neutrale Alkalicarbonate einwirkt unter Bildung von Alkalijodid und Alkalijodat. Vf. nimmt an, dass neben dem freien Jod ein Körper entstehen muss, auf den Jod nicht einwirkt und bezeichnet als solchen das Kaliumsuperoxyd, welches leicht oydirend auf organische Körper einwirkt, durch welche es zu Kali reducirt wird und so den Stoffwechsel beschleunigt. Er nimmt also für die Wirkung neben dem frei werdendcn Jod noch das Auftreten eines Körpers in Anspruch, der durch das Abspalten von Sauerstoff ebenso zerstörend auf protoplastische Substanzen wirken wird, wie das Jod selber. Das Schicksal des frei werdenden Jods denkt Vf. sich so, dass es durch Entziehung von Wasserstoff den Verband der Atome im Moleküle lockernd und so dem Sauerstoff günstige Angriffspunkte schaffend in Jodwasserstoffsäure übergeht, welche wiederum eine Zersetzung erleidet. Das hierbei frei werdende Jod wird wieder in der oben gedachten Weise einwirken und dies wird sich so oft wiederholen, bis es aus dem Organismus eliminirt ist. Die in vielen Beziehungen mit dem Jodkalium analoge Wirkung der Quecksilberpräparate veranlasste Vf., einige Versuche über das Verhalten von Sublimatlösungen zu Eiweisslösungen anzustellen. Sie zeigen, dass in Mischungen von filtrirtem Hühnereiweiss und Sublimatlösung in Concentrationsgraden, wo eine Coagulation nicht eintritt, nach längerem Digeriren bei einer Temperatur von 30—40° C. eine Reduction des Sublimats eintritt. Das eine Chloratom des Sublimats wirkte nach Vf. entweder durch H-Entziehung zerstörend oder durch Wasserzersetzung oxydirend auf das Albumin.

Eine andere Mittheilung des Vfs. betrifft die Wirkungsweise der Calomeleinstäubungen in das Auge. Es gelang ihm, nach Calomeleinstäubung im Urin Quecksilber nachzuweisen und er schliesst hieraus, dass das Calomel zum Theil in Sublimat übergeführt, als solcher resorbirt wird, und dass seine Wirkung nicht nur auf mechanischer Reizung beruht. Zum Schlusse bespricht Vf. die Wirkung von Jodkalium bei Synechien und Hornhautflecken. Einträufelungen von einer Lösung von 4 Grm. Jodkalium, 2 Grm. Natr. bicarb. in 50 Aqua, welcher so viel feines Jod hinzugefügt ist, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint, wandte Vf. bei sich selbst an und empfiehlt sie als ein wenn auch langsames, so doch sicher wirkendes Mittel zur Beseitigung von Synechien und Hornhautflecken. (Virch. Arch. **59**. 459 und **60**. 526; Med. C.-Bl. 1874. 716.)

F. Baumstark, Zwei *pathologische Harnfarbstoffe*: *Urorubrohämatin*, $C_{68}(H_{62}O_4)N_8Fe_2O_{16} + 16\,H_2O$, und *Urofuscohämatin*, $C_{68}H_{70}N_8(H_4)O_{10} + 16\,H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1170.)

E. Hoffmann, *Ferrum oxydatum saccharatum solubile*, *Eisenzucker*, *Eisenglycerin*. (Arch. Pharm. [3] **5**. 134.)

8. Technische Chemie.

Fr. Bode, *Schwefelsäureconcentration* nach Faure und Kessler. (Pol. J. **213**. 204.)

E. Priwoznik, Ueber die Bildung von *Sulphaten bei Gasflammen*. Der Beschlag, welcher an den Rauchschalen, die über den Leuchtgasflammen angebracht sind, sich bildet, enthält weisse wasserhelle Krystalle, welche sich bei der Analyse als einfach-schwefelsauren Ammoniak erwiesen haben (vergl. Ulex, C.-Bl. 1870. 738). Die Schwefelsäure entsteht, wie auch Ulex bereits gezeigt hat, durch Verbrennung des in dem Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffes. Vf. erinnert an einige bekannte Methoden zur Bestimmung desselben. (Pol. J. **213**. 223.)

Hagemann und **Jörgensen**, Ueber die Bedeutung der Fluorverbindungen für die *Glasindustrie*. (Pol. J. **213**. 221.)

Fr. Guhrauer, Function der *Oxyde des Mangans* als glasfärbende und entfärbende Agentien. Wird ein Glas durch zu hohen Braunsteinzusatz oder bei zu geringer Ofentemperatur roth, so kann man dies beseitigen durch theilweise Reduction des im Ueberschusse roth färbenden Manganoxydes zu Oxydul oder Oxydation desselben zu Superoxyd. Ein Theil des Manganoxydes muss natürlicher Weise verbleiben, um die dem Grün complementäre Farbe zu liefern; geschieht demnach die Oxydation oder Reduction in zu hohem Maasse, so resultirt ein grünes Glas. Tritt der umgekehrte Fall ein, war der Zusatz von Braunstein zum Glase ein zu geringer oder die Temperatur des Ofens eine zu hohe, wobei sämmtlicher Braunstein zu dem nicht färbenden Oxydul reducirt wurde, so kann man durch Oxydation desselben eine färbende, resp. entfärbende Wirkung erzielen. Auch hier darf die Oxydation nur eine theilweise sein; wird diese überschritten, so färbt sich das Glas roth u. schliesslich grün. Wünschenswerth und für die Glasfabrication von bedeutender Wichtigkeit bleibt es auf jeden Fall für den Braunstein ein Surrogat zu finden, welches gleichfalls eine violetroth färbende Wirkung ausübt, dabei einer derartigen Reduction und Oxydation jedoch nicht unterworfen ist. Sämmtliche hierfür bereits in Vorschlag gebrachten Körper ersetzen vor der Hand den Braunstein noch nicht vollkommen, geben in der Praxis keineswegs den gewünschten Erfolg. Versuche, welche Vf. momentan mit Glas färbenden Metalloxyden anstellt, werden, wie er hofft, binnen Kurzem zu einem günstigen Resultate führen. (Pol. J. **213**. 326.)

Alfr. Riche, Untersuchungen über *Metalllegirungen*: Bronce für Blasinstrumente. (Pol. J. **213**. 342.)

L. Gruner, Ueber die *Heizkraft und die Classification der Steinkohle*. (Polyt. Journ. **213**. 242.)

Jul. Wiesner, Neuere *Gespinnstfaserstoffe* auf der Wiener Weltausstellung. (D. Ind.-Ztg. 1874. 304.)

Gros-Renaud, Ueber *essig-salpetersaures Chromoxyd* als Mordant für die Färberei. (Pol. J. **213**. 237.)

Gros-Renaud, Neue *Chromoxyd-Beize* zur Darstellung echter Dampffarben, insbesondere dunkelbraun mittels Alizarin. (Pol. J. **213**. 2.4.)

N. Bibanow, Ueber die Einwirkung einiger *Anilin- u. Toluidinverbindungen* auf einander beim Zusammenschmelzen. (Pol. J. **213**. 229.)

Die Galvanoplastik auf der Wiener Weltausstellung,

von

H. Meidinger.

Einem von H. Meidinger in Karlsruhe für den amtlichen deutschen Ausstellungsbericht bearbeiteten, in der Badischen Gewerbezeitung, 1874 S. 1—17, mitgetheilten Aufsatz über den vorgenannten Gegenstand entnehmen wir das Nachstehende.

Eingefällte Verzierungen. Zu den neuen Anwendungen des galvanoplastischen Verfahrens, welche seit der letzten Pariser Ausstellung gemacht und in Wien zum ersten Male grösseren Kreisen vorgeführt und bekannt wurden, gehören ausser der Vernickelung die bronzes incrustés der weltberühmten Firma Christofle und Comp. in Paris. Mit diesem Namen werden Verzierungen in Silber und Gold auf einem Körper von massiver Bronze oder Kupfer bezeichnet. Der Körper erscheint in der Regel nicht in seinem natürlichen Farbenton, welcher der Veränderung durch atmosphärische Einflüsse zu sehr unterworfen ist und auch keine kräftige Contrastwirkung hervorrufen würde, sondern ist oberflächlich bronzirt, das Kupfer z. B. braunroth, wie die feinen Kochkessel; das Weiss des Silbers sticht dagegen vortrefflich ab. Die Ornamente sind theils Linien, theils Flächen, und erinnern in der Manier an das Niello oder die tauschirten Arbeiten. Während man bei diesen das edle Metall in durch Graviren vertiefte oder mit der Feile gerauhte Stellen mechanisch eindrückt, wird bei der Christofle'schen Incrustation der Auftrag des Metalles durch galvanischen Niederschlag bewirkt. Das Verfahren besteht in den folgenden Operationen. Auf den in seiner äusseren Form fertig hergestellten Gegenstand wird die Zeichnung in Wasserfarbe, deren Körper aus Bleiweiss besteht, aufgetragen; die nicht damit

bekleideten Theile der Oberfläche werden dann mit einem Firniss überzogen. (Letzterer kann auch aufgedruckt werden, wie bei der Porzellan- und Fayencemalerei, wenn dieselbe Zeichnung auf vielen Stücken hergestellt werden soll.) Man bringt den Gegenstand hierauf in verdünnte Salpetersäure, wo zuerst die Farbe sich auflöst, und dann eine Aetzung der Oberfläche des Metalles erfolgt, die man bis zu einer gewissen Tiefe vorschreiten lässt. Nach Beendigung der Aetzung wäscht man den Gegenstand in viel Wasser aus und bringt ihn sofort in ein Silber- oder Goldbad, wo durch die Wirkung des Stromes die entblössten Stellen sich wieder mit Metall ausfüllen. Man entfernt nunmehr den Firniss vollständig und schleift die ganze Oberfläche glatt, so dass das eingefällte Ornament, ohne überzustehen oder vertieft zu liegen, mit dem übrigen Körper in einer Ebene verläuft. Die Contouren sind ziemlich scharf. Alsdann wird die Broncirung der Körperoberfläche vorgenommen, wodurch der Ton des Silbers oder Goldes sich jedoch nicht ändert. Eine besonders schöne Wirkung wird noch dadurch erzielt, dass man einzelne Theile der Körperfläche zwischen den Silberornamenten durch Schwefelkupfer schwarz broncirt. Auf einem kupfernen Gefäss finden sich dann Weiss und Schwarz als Zeichnung und das angenehme Braunroth des Kupferoxyduls als Grund.

Dieses neue Verfahren der Metallverzierung hat die Christofle'sche Fabrik erst seit der Pariser Ausstellung von 1867 zur Ausführung gebracht; die in Wien vorgezeigten Stücke liessen den hohen Grad der Vollendung erkennen, zu welchem die Technik desselben bereits ausgebildet worden ist. Die Fabrik cultivirt bereits die Sache in dem Grade, dass sie besondere Zeichner beschäftigt, die in dem neuen Stile entwerfen. Die zahlreichen Gegenstände der Wiener Ausstellung, wie das umfangreiche Musterbuch mit trefflichen Photographien gaben einen Begriff davon, wie weit das Verfahren bereits in künstlerischem Sinne ausgebeutet worden ist. Leider sind die Artikel in dem Grade kostspielig, dass sie nur Wenigen zugänglich sind; immerhin ist jedoch ihr Preis viel niedriger, als der der tauschirten Arbeiten.

Als ein weiterer neuer Versuch, durch galvanischen Farbenton die Oberfläche von Metallgeräthen zu verschönern, wenn auch an Tragweite nicht dem oben besprochenen Verfahren gleich zu stellen, ist die partielle Niederschlagung von Legirungen anzusehen, welche Christofle u. Co. auf manchen Stücken zur Anwendung gebracht hatten. Namentlich erzeugen sie durch Rothgold (Gold und Kupfer) und Grüngold (Gold und Silber) sehr schöne Effecte, sowohl auf rein goldenem wie auf rein silbernem Grunde, wenn gewisses Relief damit versehen wird. Der Farbenton wird einfach in gemischten Bädern der Metalle erzeugt; die nicht zu färbenden Flächentheile werden mit Firniss bedeckt.

Vernickelung. Das beim Vernickeln zur Anwendung kommende Bad, welches allein den Erfolg sichert, ist das seiner Zeit von Böttger angegebene: eine einfache Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul in Ammoniak von blauer Farbe. Das Nickel scheidet sich daraus mit Hülfe eines mässig starken Stromes auf polirter Fläche als ein glänzender Spiegel von einer der des Platins nahe stehenden Farbe aus. Es rostet nicht an der Luft und wird von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen; darum ist es zur Verwendung als Ueberzug für andere, unedlere Metalle, besonders das Eisen, sehr geeignet. In Wien erschien der galvanische Nickelniederschlag zum ersten Male auf einer Weltausstellung. Von Amerika waren verschiedene mit Nickel überzogene Werkzeuge geschickt. (Keith Nickel-Plating Comp. in New-York und Ch. Churchill in New-York. Die von J. Stephenson und Comp. ausgestellten Tramway-Wagen hatten sehr schön vernickelte Metalltheile, wie Griffe etc.) Verschiedene Instrumente mit Nickelüberzug waren auch von A. Gaiffe in Paris gebracht. E. Cohn in Berlin stellte eine Anzahl von messingenen Küchengeräthen, mit Nickel bedeckt, aus, die einen ausserordentlich appetitlichen Eindruck machten. A. Ritter u. Co. in Esslingen fertigen dergleichen an. Das Eisenwerk Lauchhammer zeigte, dass auch Gussöfen sich durch einen Nickelüberzug verschönern lassen.

Eisen. Wie die Erfindung des Vernickelns, so wurde auch die des Verstählens oder Ueberziehens mit Eisen bereits vor mehreren Jahrzehnten (1846) von Prof. Böttger in Frankfurt a. M. gemacht; erst Ende der fünfziger Jahre machte man hiervon die schöne Anwendung zum Schützen der gestochenen Kupferplatten, indem das galvanische Eisen die merkwürdige Eigenschaft hat, hart wie Stahl und sehr spröde zu sein. In grösseren Dicken vermochte man das Eisen ursprünglich nicht niederzuschlagen; bei der Pariser Ausstellung von 1867 überraschte jedoch J. Feuquières die Besucher durch grosse Niederschläge massiven Eisens. Später sind auch die Bedingungen für die Erzeugung solcher Niederschläge bekannt geworden (Polyt. C.-Bl. 1868 S. 385, 1315 und 1316). In Wien trat der massive Eisenniederschlag ganz in den Hintergrund. Es fand sich nur ein Aussteller davon, die kaiserlich russische Expedition zur Anfertigung der Staatspapiere in St. Petersburg. Dieselbe brachte einige kleine Teller u. dgl. von tadelloser Ausführung; sie hatte ausserdem Versuche gemacht, Druckplatten in galvanischem Eisen herzustellen, und dieselben sollen einen überraschenden Erfolg gehabt haben, indem sich mehr als Hunderttausend gleich gute Abdrücke gewinnen liessen, ohne dass die Platten nur die geringste Abnutzung zeigten. Es scheint uns dies eine der Beachtung und weiteren Verfolgung werthe Anwendung des massiven Eisenniederschlages. Die Herstellung von Kunstindustrie-Gegenständen aus Eisen ist dagegen wohl mehr als eine Curiosität anzusehen, als dass sie einem Bedürfniss entspricht, da man in Kupfer viel leichter und billiger (ohne Batterie) arbeitet, die darauf anzubringenden Broncetöne schön und mannigfach sind, eventuell auch nichts hindert, durch einen nachträglichen Nickelüberzug das Aussehen des Eisens zu erzeugen, ohne dass man damit den Gegenstand der Gefahr des Rostens aussetzt.

Druckplatten. In der oben genannten russischen Expedition wird die Galvanoplastik überhaupt im vielfältigsten Sinne zur Herstellung von Druckplatten ausgeübt. Es musste wahrhaft überraschen, zu vernehmen, dass es dieser Anstalt gelungen war, gravirte Platten, für den eigentlichen Kupferdruck oder Tiefdruck bestimmt, nach der glyphographischen Methode in solche für den Buch- oder Hochdruck überzuführen; die ausgestellten Copien, welche das Bild in rechter wie in linker Stellung darstellten, liessen jedoch an der Thatsache keinen Zweifel und zeigten zugleich, in welcher Vollendung das Verfahren ausgeübt wird. Nur darin ist ein Unterschied wahrzunehmen, dass der Hochdruck etwas blasser ist, als der Tiefdruck. Ferner ist von einem der Vorsteher der Anstalt, G. Scamoni, ein neues Verfahren der Heliographie (Photo-Galvanographie) ausfindig gemacht worden, welches besonders geeignet ist, Stiche irgend welcher Art in verkleinertem Maassstabe auf für den Kupferdruck bestimmte Platten zu übertragen, welche dann auch wieder für den Hochdruck transformirt werden können. Das Verfahren gründet sich auf das Verhalten des im Collodium entwickelten Silberbildes, durch auf einander folgende Behandlung mit verschiedenen Agentien sich zu erhöhen, also plastisch zu werden; nach dieser Behandlung wird die Platte, mit Graphit überzogen, in ein Kupferbad gebracht, und darin eine galvanoplastische Copie hergestellt, welche die Bildstellen vertieft enthält. In seinem „Handbuch der Heliographie“ (Petersburg, bei Hässel) spricht Scamoni sich ausführlich hierüber aus.

Monumentale Galvanoplastik. Diese fand in Wien ihre Repräsentation vorzugsweise durch die Firma Christofle u. Co. Dieselbe brachte verschiedene künstlerisch hervorragende Stücke; eine sitzende weibliche Figur, den Kopf auf den Arm gestützt, in Thränen, die Ariadne vorstellend, modellirt von Aimé Millet, in Altsilber broncirt; eine überlebensgrosse nackte männliche Figur, von hinten von einem Löwen angefallen, schwarz broncirt; zwei kolossale Löwen, schwarz broncirt: das Thor der St. Mankuskirche in Rom, 2,1 Mtr. hoch, 2,1 Mtr. breit, Grablegung Christi etc. darstellend, in schöner grüner Patina broncirt.

Zur Herstellung grosser, rund geschlossener monumentaler Gegenstände bedient

sich die Christofle'sche Fabrik seit 1865 einer besonderen, ihr allein eigenthümlichen Methode. Das sonst übliche Verfahren besteht darin, dass man die Figuren in einzelnen Theilen im gewöhnlichen Bade fertigt und die Theile dann durch Zusammenlöthen zu einem einzigen Stück vereinigt. Christofle u. Co. schlagen dagegen den ganzen Gegenstand sofort in einem Stück nieder und erreichen dies dadurch, dass sie allen Theilen der geschlossenen Form in möglichst gleichem Abstande eine unlösliche Polplatte von Blei entgegenstellen und die dazwischen befindliche Kupfervitriol-Lösung durch eine starke Batterie zersetzen. Am Blei entwickelt sich Sauerstoff, welcher eine vortheilhafte Bewegung der Flüssigkeit verursacht, so dass die ihres Kupfers beraubten Theile rasch durch frische, concentrirte Lösung ersetzt werden. Der unter solchen Umständen gebildete Niederschlag ist von vortrefflicher Qualität. Das Verfahren erfordert besondere Geschicklichkeit im Zusammensetzen und Leitendmachen der Form; Fehler lassen sich erst nach Beendigung des Processes erkennen und dann schwer verbessern; ausserdem sind die Auslagen durch die Batterie sehr gross. Das Vorrichten, Aufeinanderpassen und Zusammenlöthen einzelner Stücke einer Figur hat jedoch auch seine eigenthümlichen Schwierigkeiten und verursacht nennenswerthe Kosten. Wie weit es jedoch die Technik in dieser Hinsicht gebracht hat, zeigt der ornamentale Zinkguss, welcher durchaus auf dem Zusammenlöthen einzelner Theile beruht, wodurch gleichwohl die schönsten monumentalen Werke hergestellt werden können. Immerhin repräsentirt das in einem Stück niedergeschlagene galvanoplastische Erzeugniss ein solideres, der Bronce in Haltbarkeit durchaus ebenbürtiges Werk.

Die Christofle'sche Fabrik hat einige kolossale Standbilder nach der beschriebenen Methode hergestellt, welche als die grössten Ausführungen in der Galvanoplastik zu bezeichnen sind: die Figuren der Façade der neuen Oper in Paris von 5 Mtr. Höhe und eine Figur in der Notre-Dame-de-la-Garde in Marseille von 9 Mtr. Höhe.

Galvanoplastische Kunstindustrie-Gegenstände. In der massiven Galvanoplastik cultivirt die Christofle'sche Fabrik nächstdem die ornamentale Richtung. Sie fertigt eine in viele Hunderte gehende Zahl von kleinen oder grösseren, geschlossenen oder durchbrochenen Verzierungen, wie Rahmen, Borduren, Rosetten, Gesimse, Guirlanden, Kränze, Köpfe, Füllungen mit bildlichen Darstellungen zur Decoration von Möbelstücken aus Holz und Metall. Dieselben sind dünn, in Kupfer, mit Messing ausgefüllt, und werden in der Regel galvanisch vergoldet, seltener versilbert oder broncirt.

Christofle u. Co. fertigen in massiver Galvanoplastik, mit edlen Metallen überzogen, auch kleinere Kunstindustrie-Erzeugnisse zur Ausschmückung von Wohnung und Tafel nach eigenen Entwürfen, wie in Copien nach classischen Originalen an. Von letzteren sind insbesondere die Reproductionen des Hildesheimer Silberfundes namhaft zu machen; ihre Ausführung ist wahrhaft bewundernswerth. Häufig werden auch an rein mechanisch gefertigten Stücken einzelne Theile, die man sonst mühsam in getriebener Arbeit herstellt, galvanoplastisch erzeugt, sofern voraussichtlich mehrere Copien zu liefern sind. Man findet Aehnliches auch auf anderen Gebieten der Kunstindustrie; so z. B. wird die Galvanoplastik vielfach in Verbindung mit dem Feineisenguss ausgeübt (z. B. von Zimmermann in Hanau).

Die Reproduction schöner älterer Geräthe durch Galvanoplastik wird, wie die Ausstellung erkennen liess, überhaupt mehrfach industriell betrieben. Unter den Ausstellern solcher Copien heben wir vor Allen Gius. Pellas aus Florenz hervor. Die Gegenstände von ihm bestanden aus Helmen, Schilden, Kannen, Tellern, Platten, Kassetten, Löwen etc. Die flachen Stücke sind auf der Rückseite mit einem glatten Blech belegt, so dass sie eigentlich als doppelwandig zu bezeichnen sind. Sie erscheinen dadurch stärker, und die Rauhigkeit des galvanischen Niederschlages ist verhüllt. Die Gegenstände sind zumeist mit Altsilber broncirt. Diese Gegenstände

bilden ein sehr geeignetes Material für Sammlungen; sie können die Originale natürlich in jeder Hinsicht ersetzen.

Die Herstellung kleiner Ausschmückungsgegenstände für Schreibtisch, Console und Commode, wie sie auch in Bronce und Eisenguss ausgeführt werden, nur mit reicheren, plastischeren Ornamenten, wie dies der galvanoplastische Process so leicht gestattet, Manches nach classischen Vorbildern, ist inzwischen auch ein vielfach gepflegtes Gebiet der Kunstindustrie geworden. Als Erzeugnisse nennen wir die Artikel: Schmuckkästchen, Briefbeschwerer, Spiegelrahmen, Serviettenringe, Zündholzbüchschen, Cigarrenaschen-Behälter, Leuchter, Becher, Krüge, Vasen u. s. w. Die Gegenstände sind in der Regel mit Altsilber broncirt, zuweilen auch vergoldet. Die Broncirung in Altsilber ist dem reichen Relief sehr angemessen; sie hebt die vorstehenden, dem Licht direct ausgesetzten Theile vortrefflich von dem absichtlich dunkler gehaltenen Hintergrund ab, giebt dem Gegenstand ein edles Ansehen und ist von guter Dauer, auch leichter ausführbar, als eine gute Broncirung in Farbentönen.

Versilberung. Die eigentliche Versilberung, d. h. die Versilberung als starke Bekleidung unedler Metalle, um dieselben in jeder Hinsicht dem edlen Metalle ähnlich zu machen, wird gegenwärtig in einem ganz ausserordentlichen Maassstabe betrieben und ist industriell und commerciell jedenfalls die bedeutendste Anwendung, welche die Galvanoplastik erfahren hat; das in diesem Verfahren jährlich consumirte Silber beträgt mehrere Millionen Thaler. Der Gebrauch silberner, resp. versilberter Tafelgeräthe greift immer mehr um sich; der verhältnissmässig geringe Preis derselben macht die Verwendung des appetitlichen edlen Metalles auch beschränkteren Mitteln möglich; gleichzeitig wird vieles brach liegende todte Capital der massiven Geräthe in Freiheit gesetzt, nachdem auch der Bemittelte sich von der Gleichwerthigkeit des mit einem nur dünnen Ueberzuge versehenen unedlen Metalles überzeugt hat. Die bedeutendsten europäischen Firmen waren auf der Ausstellung erschienen und würdig repräsentirt. Unter denselben haben wir wieder in erster Linie zu nennen die Firma Christofle u. Co. in Paris mit ihrer Filiale in Karlsruhe. Die Erzeugnisse derselben bestehen, wie die der meisten anderen ähnlichen Etablissements, aus Löffeln, Gabeln, Messern, Salzfässern, Huiliers, Kaffee-, Thee- und Milchkannen, Kaffeebretern u. anderen Untersätzen, Flaschenstöpseln, Schüsseln, Tafelaufsätzen der verschiedensten Art, Leuchtern, Lampenfüssen, Vasen, Kesseln, Eiskühlern etc. Seit einigen Jahren hat die Fabrik in dem Sinne eine Veränderung mit ihrem Fabrikate getroffen, dass sie statt der ursprünglichen gelblichen messingartigen Grundmasse eine weisse, neusilberartige anwendet. Nach Abnutzung des Silbers hebt sich der Grund im letzteren Falle weniger ab und lässt sich das Geräthe noch längere Zeit ohne Störung fortgebrauchen; allerdings ist die dann exponirte Untergrundfläche dem Angriffe durch die Speisen ausgesetzt und eine Vermengung derselben mit giftigen Kupfersalzen nicht undenkbar. Dies war auch der Grund, warum Chr. u. Co. anfänglich die gelbe Legirung anwendeten, um dadurch gerade auf die Blosslegung des Metalles aufmerksam zu machen und gewissermaassen eine Neuversilberung zu erzwingen. Ihre Absicht wurde jedoch, wie man sich vielfach an abgenutzten und doch noch im Gebrauche gebliebenen Geräthen überzeugen kann, nicht erreicht, und so sah die Fabrik sich in der Lage, dem Beispiele anderer Anstalten zu folgen und die Versilberung auf Neusilber vorzunehmen. Für die galvanisch versilberten Neusilbergeräthe sind besondere Bezeichnungen üblich geworden; in Süddeutschland bezeichnet man dieselben als „Christofle", in Berlin als „Alfénide", in Wien als „Alpacca" oder „Chinasilber".

Das nächst bedeutendste Etablissement auf dem Gebiete der galvanischen Versilberung ist wohl die Fabrik von Elkington u. Co. in Birmingham, welche zuerst, im Jahre 1840, das Verfahren angewendet und ausgebildet hat; ihr Auftreten in

Wien war ein durchaus grossartiges. Versilberte Neusilberwaaren waren auch aus Deutschland und Oesterreich von zahlreichen Ausstellern eingesendet.

In beschränkterer Weise wird die Versilberung auch auf Britanniamasse vorgenommen; da dieselbe jedoch weit weniger fest und dauerhaft ist als Messing u. Neusilber, so werden keine Essbestecke davon, sondern vorzugsweise Kannen u. Platten versilbert. Der Hauptplatz für Britanniawaaren in Deutschland, Lüdenscheid, hatte zwei Aussteller in diesem Artikel, sowie in der versilberten Waare gebracht: Gerhard u. Co. und Basse u. Fischer. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Britanniacomposition (eine Legirung von Zinn, Antimon und Kupfer) schmilzt und sich bearbeiten lässt, lassen sich oberflächliche Verzierungen, welche den gravirten und ciselirten ähnlich sehen, hübsch und billig durch den Guss und durch Pressen herstellen. So kommt es, dass die versilberte Britanniawaare viel billiger steht, als die Neusilberwaare; allerdings nutzt sie sich auch viel leichter ab und muss besonders vor der Einwirkung starker Hitze, z. B. eines heissen Herdes, gehütet werden, da die Masse dabei unfehlbar abschmilzt.

Massives Silber. Der massive galvanische Niederschlag in Silber wird neuerdings auch mehrfach gepflegt und scheint für die ächte Orfévrerie einige Zukunft zu haben. So war in der holländischen Abtheilung eine Kanne von J. M. van Kempen in Haag, deren Herstellung in einem Stücke als ein galvanoplastisches Kunststück bezeichnet werden kann. Von deutschen Ausstellern wurden dem Vf. D. Vollgold u. Sohn in Berlin als in dieser Richtung sehr thätig genannt. Ciselirte Stücke, Figuren, sollen von dieser Firma sofort ohne weitere Nacharbeitung fertig massiv in Silber durch Niederschlag hergestellt werden; bei Platten und dergleichen soll die Rückseite mit einer Decke von geringergrädigem Silber belegt u. durch Zusammenlöthen damit verbunden sein.

Massive Niederschläge von Silber auf nicht metallischen Formen herzustellen, hat eigenthümliche Schwierigkeiten, da das Silber aus seiner Cyankaliumlösung sich auf Graphit schlecht ausscheidet. Man ist genöthigt, entweder zuvor einen dünnen galvanischen Ueberzug von Kupfer zu bilden, den man später wieder ablöst oder die Form durch Abscheidung von Schwefelsilber leitend zu machen.

Vergoldung. Die galvanische Vergoldung ist in dauernder Zunahme begriffen, wenn sie auch bei Herstellung unächter Schmucksachen aus Bronce in den letzten Jahren in Misscredit gekommen ist. Die Verführung liegt hier zu nahe, durch einen Hauch von Gold ein glänzendes Schaustück für den Verkauf zu machen, welches nach kurzem Gebrauche seinen unedlen Grund hervortreten lässt, ja auch schon bei längerem Liegen im Laden durch Anlaufen seine Geringwerthigkeit verräth. Man ist darum wieder vielfach nach dem Beispiele von Paris auf das Plaqué zurückgekommen und hat solche Waaren als „Talmigold" bezeichnet; dieselben können unter einer gewissen, lange Dauer versprechenden Goldstärke überhaupt nicht hergestellt werden. Gleichwohl kann auch bei ächten Goldarbeiten die galvanische Vergoldung nicht mehr entbehrt werden, da sie dazu dient, das fertige Stück rasch zu färben, und dadurch die früheren umständlichen chemischen Methoden entbehrlich macht; durch Zusatz von Kupfer oder Silber zu dem Goldbade können verschiedene Farbentöne, mehr in das Roth oder in das Grünliche, erzeugt werden.

Die Vergoldung wird, ausser bei eigentlichen Schmucksachen, auch vielfach decorativ angewendet, sowohl zur Bekleidung ganzer Stücke, als partiell. Eine partielle Vergoldung, nämlich im Innern, giebt man gewöhnlich den silbernen oder versilberten Trinkbechern. Ein Beispiel über die ganze Fläche sich erstreckender Vergoldung bilden die Wiener Broncen, welche fast sämmtlich mit einem halb matten Golde bedeckt sind, wie es sich auf einer gebeizten Messingoberfläche so schön ausscheidet. Die eigentlichen oxydirten Broncetöne, in denen die Franzosen so grosse Meister sind, kommen hier gar nicht zur Anwendung, würden übrigens auch zu der eigenthümlichen Richtung, die mehr ein Flachornament ist, ohne figurale

Composition, zumeist nicht passen. Ein weiteres Beispiel ganzflächiger Vergoldung zeigen die Uhrgehäuse, welche, ihrer Grundmasse nach in der Regel von Zink, nach vorausgegangener doppelter Verkupferung (erst im Cyankaliumbade, dann im Kupfervitriolbade) ihre schöne gelbe Färbung erhalten, bei welcher das feinste Matt mit dem blendendsten, durch den Polirstahl erzeugten Glanz harmonisch wechselt. Bei guter Ausführung hat solche Vergoldung eine lange Dauer. Paris führte diese Richtung ein; gegenwärtig wird sie auch in Deutschland, besonders auf dem Schwarzwalde, gepflegt. Die Actiengesellschaft für Uhrenfabrication in Lenzkirch hatte bei ihrer reichen Uhrenausstellung auch eine Anzahl solcher, noch immer „Pariser" genannten Uhren. Die Zinkgehäuse derselben stammen übrigens thatsächlich aus Paris; nur die Vergoldung, sowie das Uhrwerk ist Schwarzwälder Erzeugniss. Ist der Zinkguss in Deutschland, besonders in Berlin, auch sehr entwickelt, so vermag doch die deutsche Kunstindustrie bis jetzt noch nicht die passenden Muster für diesen Zweck zu liefern.

Broncirung. Es führt uns dies zum Schlusse auf einige Bemerkungen über das Verkupfern und Vermessingen von Zink und Eisen, resp. das galvanische Bronciren derselben. Die Kunst, das Zink galvanisch zu bronciren, ist ebenfalls in Paris erfunden worden und wird daselbst bei Zinkgüssen ausschliesslich und in hoher Vollendung ausgeführt. Man bedient sich eines Cyankaliumbades von Kupfer entweder allein oder mit Zink gemengt, sofern man einen rothen oder gelben Ueberzug herstellen will. Nach Beendigung des galvanischen Processes wird der blanke Metallton durch Oxydation oder Schwefelung in einen matteren, dunkleren, bräunlichen, schwärzlichen, grünlichen, eigentlichen sogen. Bronceton übergeführt. Diese galvanische Broncirung hat allein Dauer, widersteht dem Angriffe der Luft, bei guter Ausführung selbst im Freien, und sieht rein metallisch aus, kann also in dieser Hinsicht eine völlige Täuschung über die Natur der Masse hervorrufen. Die Erfindung der galvanischen Broncirung hat eigentlich die Anwendung des Zinkgusses zu figuralen Compositionen erst möglich gemacht; kein Anstrich, kein Firniss kann eine ähnliche Wirkung hervorrufen. Bei uns in Deutschland ist leider die galvanische Broncirung noch nicht genügend verbreitet und wird zum Theil auch nicht sorgfältig ausgeführt. Eine scrupulöse Reinigung der Zinkoberfläche von Fett und Oxyd, sowie ein genügend dicker Niederschlag sind die Bedingungen für eine schöne und dauerhafte, nicht fleckig werdende Broncirung.

Die galvanische Broncirung auf Eisen, und zwar des eigentlichen Fein- oder Kunstgusses, fängt allmälig auch an, Verbreitung zu gewinnen. Das Eisen hat die glückliche Eigenschaft, sich mit Anstrichen sehr fest zu verbinden, besonders wenn ein erhitzter Leinölgrund, der sich schwarz färbt, darauf gegeben wurde; eine darauf folgende Broncirung mit Broncepulver kann einen recht täuschenden metallischen Lüster erzeugen; derselbe hat aber im Freien keinen Bestand. Eine sehr dauerhafte Broncirung, namentlich von Stücken, die viel in handlichen Gebrauch genommen werden, kann nur galvanisch hergestellt werden. Auch ist eine Versilberung oder Vergoldung von Feinguss nur galvanisch und nach vorausgegangener Verkupferung oder Vermessingung möglich. Die bedeutenderen Etablissements für Eisenkunstguss, wie z. B. E. G. Zimmermann in Hanau, üben deshalb den galvanoplastischen Process in ihren Werkstätten umfangreich aus; durch Kupferniederschlag vermag Zimmermann seinem Fabrikate, besonders Leuchtern, eine eigenthümliche Färbung zu geben, die aus rothen Kupferornamenten auf schwarzem Schwefelkupfer-Grunde besteht. Das Bad, dessen man sich bei uns zum Verkupfern wie zum Vermessingen des Eisens bedient, ist das gleiche Cyankaliumbad wie bei Zink.

Elektricitäts-Erreger. Was die in der Galvanoplastik angewendeten Elektricitäts-Erreger, die Batterien, anlangt, so dienen noch immer wesentlich die zwei Formen: die Bunsen'sche Batterie mit innerer Kohle (Gasretorten-Graphit) und die einfache Batterie Zink-Kupfer-Schwefelsäure. Die Daniell'sche Batterie hat nur in

der Form des einfachen galvanoplastischen Kupferbades Verwendung gefunden, sowie als besonderer getrennter Elektricitäts-Erreger in der Meidinger'schen Modification, in welcher sie sich ganz besonders zum Versilbern und Vergolden im Kleinen, sowie für Herstellung des massiven Eisenniederschlages eignet. In grossen galvanoplastischen Anstalten, wo in der Regel Maschinenkraft zur Verfügung steht, bedient man sich auch magnetelektrischer Maschinen zur Entwickelung der Elektricität und befreit sich dadurch von all' den Umständlichkeiten, Schmutz und Geruch, welche die Bedienung vieler Batterien im Gefolge hat. Die früheren grossen Rotationsmaschinen erforderten jedoch ziemlich viel Kraft und waren auch am Commutator der Abnutzung stark unterworfen. Die vor 2 Jahren gemachte Erfindung der Gramme'schen Inductionsmaschine, welche auf der Wiener Ausstellung zum ersten Male grösseren Kreisen vorgeführt wurde, wird wahrscheinlich der Anwendung der Maschinenelektricität zur Metallausscheidung grossen Vorschub leisten, da diese Maschine einfach und billig gebaut und dabei sehr wirksam und nur geringer Abnutzung unterworfen ist. Die Christofle'sche Fabrik in Paris soll die Gramme'sche Maschine bereits vielfach in Gebrauch haben. (Pol. C.-Bl. **28**. 1024.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Einfluss des Luftdruckes auf den Keimungsprocess, von P. Bert. Vf. hat seine Versuche über den Einfluss des barometrischen Druckes auf die Lebenserscheinungen auch auf die Keimung von Gerste, Weizen, Kresse und Radies ausgedehnt. Eine Verminderung des Luftdruckes bewirkte eine Verlangsamung der Keimung und zwar um so mehr, je geringer der Druck war. Die untere Druckgrenze, bei welcher sich die Keimung noch vollziehen kann, ist für die Kresse etwa 120 Mm., für die Gerste 60 Mm., bei 40 Mm. keimte Nichts mehr. Nach Herstellung des normalen Druckes ging die Keimung alsbald von Statten. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der verminderten Dichte des Sauerstoffes; denn auch bei niederem Drucke ging die Keimung von Statten, wenn die Luft mit Sauerstoff übersättigt war, während man andererseits schon aus den Versuchen von Huber u. Senebier weiss, dass auch bei gewöhnlichem Drucke in einer sauerstoffarmen Luft die Keimung langsamer erfolgt. — Bei den Versuchen mit comprimirter Luft ist zu unterscheiden, ob die Keimung in völlig geschlossenen Gefässen oder unter periodischer Erneuerung der Luft vorgenommen wurde. Im ersteren Falle zeigte sich bald der giftige Einfluss der Kohlensäure, welche bei einem gewissen Procentsatze, resp. bei einem gewissen Drucke, die Keimung verhindert trotz vollkommen ausreichender Dichte des Sauerstoffes. Bei 2 Atmosphären Druck heben 10 p. c. und bei 10 Atmosph. schon 2 p. c. Kohlens. die Keimung auf. Wenn dagegen die Luft Morgens u. Abends erneuert wird, so wird bis zu 4 od. 5 Atmosphären nichts besonderes bemerkt. Von 5 Atmosphären an aber wird es sehr deutlich, dass die verdichtete Luft der Keimung ungünstig ist, besonders bei Gerstenkörnern; diese beginnt langsamer, die Triebe werden blass und schmächtig; gegen 8 Atmosphären entwickelt sich das Hälmchen nicht, nur das Würzelchen kommt hervor und entwickelt bei der Gerste seine fiedrigen Anhänge. Endlich bei 10 Atmosphären brechen die Kressesamen nicht auf, und kaum sieht man aus den Gerstenkörnern einen Anfang des Würzelchens hervortreten. Als man nach einigen Tagen die in verdichteter Luft eingeschlossenen Gerstenkörner in gewöhnlichen Luftdruck zurückversetzte, erwiesen sich dieselben als todt; Kressesamen dagegen keimten auch noch nach längerem Verweilen in verdichteter Luft. Wenn man endlich Gersten- oder Kresse-Pflänzchen in voller Entwickelung höherem Drucke aussetzt, so stirbt die Gerste sofort ab, die Kresse dagegen widersteht längere Zeit. Weitere Versuche haben auch hier ergeben, dass die Wirkung einer zu grossen Dichte des Sauerstoffes zuzuschreiben ist. Denn auch bei gewöhnlichem Drucke verhalten sich Gersten- und Kressesamen ganz so, wie angegeben, wenn die Luft überreich an Sauerstoff ist, und zwar zeigen sich von 80—90 p. c. an (entsprechend 4 oder 4,5 Atmosphären) die Wirkungen ganz bestimmt. Wird eine solche übersauerstoffreiche Luft noch unter Druck angewendet, so werden die Wirkungen noch auffallender. Dagegen geht die Keimung unter stärkerem Drucke regelmässig von Statten, wenn die Luft sauerstoffarm ist. Ueberdies zeigte sich, dass in einer verdichteten Luft die Consumtion des Sauerstoffes weit geringer war als bei normalem Drucke, und somit bestätigen diese Versuche das von dem Vf. auch bei den Thieren beobachtete Resultat, dass eine zu grosse Dichte des Sauerstoffes die Oxydation verlangsamt. (C. r. **76**. 1493.)

Technische Notizen.

Das Aetzen von Eisen und Stahl, von Kick. (Schluss aus vor. Nr.) Adoucirtes oder getempertes Eisen (schmiedbarer Eisenguss) rostet bekanntlich meist leichter als Schmiedeeisen. Es ist interessant, dass auch die Einwirkung der Säure eine sehr vehemente ist und ein sehr ungleichförmiger Angriff der Säure erfolgt. Bei Puddelstahl ist die Farbe nach der Aetzung und dem Abwaschen grau mit ziemlich gleichförmigem Tone, die Schichtungslinien sind schwach sichtbar.

Cementstahl ist im Aussehen dem Puddelstahle sehr ähnlich, die Schichtungslinien treten gleichfalls wenig hervor. Bei Bessemerstahl und Gussstahl sind die geätzten Flächen ganz gleichförmig grau und nur selten und wenig hervortretend finden sich unganze Stellen. Je weicher der Stahl, desto lichter ist die graue Färbung. Durch die Aetzung treten die feinsten Haarrisse hervor. Bei einem Stücke Mushet-Stahl sah die abgeschliffene Fläche vollkommen gleichförmig aus, nach der Aetzung trat jedoch ein den Stahl seiner ganzen Länge nach durchziehender Haarriss zu Tage. Wahrscheinlich war der Wolframgehalt dieses Stahles Ursache, dass die geätzte Fläche sehr dunkelgraue Farbe zeigte. Roheisen, Gusseisen, graues Roheisen verhält sich beim Aetzen ähnlich wie Stahl; die geätzte Fläche erscheint ziemlich gleichförmig dunkelgrau. Bei weissem und zum Weisswerden geneigten (halbirtem) Eisen bleiben die weissen Theile nach der Aetzung licht und die eingesprengten Partikelchen grauen Eisens treten als dunkle Punkte und Flecken deutlich hervor.

Wenn in einem Façoneisen verschiedene Eisenqualitäten gemengt vorkommen, so greift die Säure beim Aetzen so vorherrschend jene Eisensorte an, welche grössere Affinität darbietet, dass der Angriff auf die übrigen Partien viel geringer wird, als wenn dieselben allein der Wirkung der Säure ausgesetzt worden wären. Bessemerstahl, für sich allein geätzt, zeigt eine graue Aetzfläche, ist derselbe jedoch, wie z. B. bei den von der Königin-Marienhütte bei Zwickau gelieferten Stahlkopfschienen der königl. sächsischen Staatseisenbahnen, mit Grobkorn verschweisst, so wird er wenig angegriffen.

Was die Resultate des Aetzens in Bezug auf die Arbeitsmethoden anlangt, so machen zunächst die Aetzungen die Wahl des Materiales und die Lage der Schichten ersichtlich. Selbst bei einfacher Packetirung erfolgt zwar ein Verquetschen der Schichten bis zu einem ziemlich hohen Grade, aber dennoch lässt sich ein Schluss auf die Lagerung der Schienen des Packetes aus der Aetzfläche des Fertigkalibers immerhin mit einiger Sicherheit ziehen. Je gleichförmiger die Druckvertheilung im Kaliber war, resp. sein konnte, desto weniger verworfen sind die einzelnen Schichten. (D. Ind.-Ztg.; Pol. Notizbl. **29**. 105; Pol. J. **212**. 40.)

Meerschaumgewinnung in Anatolien. Die ausgedehntesten Meerschaumlager Anatoliens (Kleinasien) befinden sich ca. 8 Std. südöstlich von der Stadt Eskischehr, dem ehemaligen Dorylea, deren Bevölkerung (ca. 12000 Armenier und Türken) sich vorzugsweise mit der Gewinnung u. dem Handel dieses Minerales beschäftigt. Die Gewinnung geschieht unterirdisch mittels Schächte und Stollen in 8—10 Mtr. Tiefe In einer Grube arbeiten 40—50 Bergleute, welche gesellschaftlich verbunden unter sich den Ertrag des gewonnenen Minerales theilen. Die Grösse der gewöhnlich sehr unregelmässigen Steine ist äusserst verschieden, sie wechselt von dem Umfange einer Nuss bis zu einem Quadratfusse u. mehr. Die grössten sind am gesuchtesten u. theuersten. Das frisch aus der Erde kommende Mineral von gelblichweisser Farbe (Cham, Tosch — roher Stein) ist bis zur Dicke eines Fingers mit einer rothen fetten Erde umgeben und so weich, dass man es mit einem Messer schneiden kann. Die Behandlung, welcher der Meerschaum unterworfen werden muss, um zur Abfuhr geeignet zu sein, ist sehr kostspielig und langwierig. Man befreit zuerst die ausgegrabenen Stücke von der sie umgebenden Erde und trocknet sie sodann 5—6 Tage lang an der Sonne oder 8—10 Tage in geheizten Räumen. Hierauf wird der Stein zum zweiten Male gereinigt und sodann demselben mit Wachs ein Glanz gegeben. Nach dieser Procedur werden die verschiedenen Gattungen, deren es 10 giebt, sortirt und mit Baumwolle sorgfältig zum Versenden in Kisten verpackt. Durch Reinigen u. Trocknen verlieren die Steine $^2/_3$ ihres Gewichtes u. Volumens. Jede der gleichgrossen Kisten enthält Steine einer einzigen Qualität, 30—80 grosse Steine, 80—100 mittlere, 200—300 der kleineren u. 600—1200 der kleinsten Stücke. Das Gewicht einer Kiste beträgt 24—35 Oken (à 2,557 Pfd.) und hat durchschnittlich einen Werth von 12 türk. Pfunden, doch hängt der Preis von der Nachfrage nach diesem Minerale ab. Die grösste Menge wird nach Oesterreich (Wien) und Deutschland ausgeführt u. beläuft sich der jährl. Export auf 8—10000 Kisten im Werthe von 1,200,000 fl. ö. W. Die türk. Regierung bezieht einen Zoll von $12^1/_2$ p. c. bei der Veräusserung des rohen Materiales am Orte der Gewinnung u. einen weiteren Zoll von $12^1/_2$ p. c. bei dem Verkaufe, wenn das Mineral zur Ausfuhr geeignet ist. Ausser diesem Zolle ist noch bei der Verschiffung der gewöhnliche Ausfuhrzoll zu entrichten. Das Recht der Ausbeutung wird nicht im Wege der Verpachtung verliehen, sondern die Regierung verkauft den Zoll um einen gewissen Preis. (B.- u. H.-Ztg. **33**. 194.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 44. **Chemisches** 4. November 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Beiträge zur Kenntniss des Titans, von RAMMELSBERG. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Schrauf und **E. S. Dana**, Ueber die *thermoelektrischen Eigenschaften einiger Minerale.* (Sill. Amer. Journ. [3] **8.** 255.)

de las Marismas, Ueber eine neue *Quecksilberluftpumpe.* (C. r. **79.** 676.)

J. A. Le Bel und **A. Henninger**, Ueber verbesserte *Apparate zur fractionirten Destillation.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 1084; C.-Bl. 1874. 625.)

Ch. Tellier, *Kälteerzeugungsmaschine* unter Anwendung von *Methyläther.* Diese bereits früher erwähnte Maschine soll ihre hauptsächlichste Benutzung zur Aufbewahrung von Fleisch, überhaupt von Nahrungsmitteln, finden. Sie besteht aus folgenden Theilen: 1. einem Kälteerzeuger (frigorifère), einem Kessel von vielen Röhren durchsetzt; 2. einer Pumpe, bestimmt, die abzukühlende Flüssigkeit, welche durch die Röhren fliesst, in Bewegung zu erhalten; 3. einem weiten Behälter, in welchen sich die abgekühlte Flüssigkeit ergiesst und von wo aus sie sich nach den abzukühlenden Räumen hin verbreitet; 4. einer Compressionspumpe; und 5. einem Condensator, in welchem der verdampfte Methyläther unter einem Drucke von 8 Atmosphären wieder flüssig wird. (Der Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und verdichtet sich bei —30° zu einer farblosen Flüssigkeit; sein Geruch ist angenehm, campherartig; er brennt mit lebhaft leuchtender Flamme; man kann ihn ungefährdet einathmen; auch scheint er keine anästhetischen Wirkungen zu besitzen; in Oel löst er sich auf.) Als Flüssigkeit, welche durch die Verdampfung des Methyläthers abgekühlt werden soll, benutzt Vf. eine Lösung von Chlorcalcium, welche vor einer Chlornatriumlösung verschiedene Vorzüge besitzt. Denn während sich das Kochsalz aus stark abgekühlter Lösung in wasserfreiem Zustande krystallinisch abscheidet und die Röhren zersprengt, geschieht die Krystallisation des stark abgekühlten Chlorcalciums nur unvollkommen. Bei sehr starker Temperaturerniedrigung sind die wasserhaltigen Krystalle nicht hart und zusammenhängend, sondern gestatten die Circulation der Flüssigkeit vollständig. Wenn der Apparat thätig ist, so findet in ihm eine doppelte Circulation Statt: die des Methyläthers und die der Chlorcalciumlösung. Der flüssige Aether ergiesst sich in den Kälteerzeuger, benetzt die durch denselben gehenden Röhren äusserlich, verdampft rasch und kühlt das ganze Röhrensystem ab; seine Dämpfe gelangen dann durch eine Röhrenleitung zur Druckpumpe, durch deren Arbeit sie wieder in dem abgekühlten Condensator verdichtet werden. Hieraus fliesst dann der Aether von Neuem in den Kälteerzeuger etc. Die Chlorcalciumlösung wird durch die oben unter 2 erwähnte Pumpe in Bewegung erhalten; sie fliesst durch das Röhrensystem und ergiesst sich von hier aus in ein Reservoir, welches aus 1 Mmtr. starkem Eisenbleche construirt ist u. aus verschiedenen Abtheilungen besteht, so dass Luft zwischendurch circuliren kann. Aus diesem Reservoir fliesst die Lösung wieder zurück durch die Röhren. Der Apparat kann auch direct für die Luftcirculation angewendet werden, in welchem Falle ein Ventilator mit ihm verbunden ist. (C. r. **79.** 739.)

3. Anorganische Chemie.

Lecoq de Boisbaudran, Ueber die *Uebersättigung*. Vf. erhebt zunächst Prioritätsreclamationen in Bezug auf die Mittheilung von Gernez über die gleichzeitige Bildung von oktaëdrischen und prismatischen Schwefelkrystallen (C.-Bl. 1874. 568), indem er diese Erscheinung nur als einen besonderen Fall zahlreicher ähnlicher Erscheinungen, deren er früher bereits mehrere bekannt gegeben habe, hinstellt. Hieran knüpft er noch Bemerkungen in Bezug auf die von Gernez gegebene Erklärung. (C. r. **79**. 802.)

E. Luck, Ueber eine moleculare *Verbindung von Untersalpetersäure mit phosphorsaurer Magnesia*. Diese Verbindung erhält man in folgender Weise. Pyrophosphors. Magnesia wird mit Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. gelöst und die Lösung längere Zeit behufs Ueberführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure nahe der Siedehitze gehalten. Man dampft sodann die Flüssigkeit auf dem Sandbade zur Trockne und erhält so einen weissen, gummösen, gesprungenen Rückstand von saurer Beschaffenheit. Dieser wird nun, gröblich zerrieben, längere Zeit etwas stärker erhitzt „bis das Pulver rothbraun geworden ist und keine sauren Dämpfe mehr weggehen. Diese letztere Erhitzung kann zwar bei hinreichender Vorsicht auch auf dem Sandbade oder mit einer Randbrennerlampe geschehen, doch ist es besser, dieselbe in einem Paraffinbade vorzunehmen und dabei ganz genau darauf zu achten, dass die Temperatur, nachdem die Braunfärbung an dem Boden des Kölbchens begonnen, nicht höher steigt. Man operire ferner nur mit kleineren Quantitäten von einigen Gramm. Beobachtet man diese Vorsichtsmaassregeln nicht, so gehen geringe Mengen der Verbindung in pyrophosphors. Magnesia über, während gleichzeitig noch unveränderter Abdampfungsrückstand vorhanden sein kann. So dargestellt erscheint die Verbindung als ein krystallinisches Pulver von bei gewöhnlicher Temperatur weissgelber, bei höherer Temperatur rostbrauner Farbe. Beim Erkalten nimmt das rostbraune Pulver schnell wieder seine Färbung an, welche durch Erhitzen wiederholt wieder in die braune übergeführt werden kann, insofern die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war. Doch findet hierbei immer eine kleine Zersetzung statt, weshalb das Pulver immer weniger starke Färbung beim Erhitzen annimmt. Wird die Verbindung in einer trocknen Proberöhre stärker erhitzt, so giebt sie Wasser und Untersalpetersäure aus, während pyrophosphors. Magnesia zurückbleibt. In Wasser ist der Körper fast unlöslich, doch wird befeuchtetes Lackmuspapier durch ihn geröthet. In Säuren löst er sich unter Aufbrausen und Entwickelung rother Dämpfe. Aus Jodkaliumlösung macht die Verbindung nach Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure Jod frei und mit Eisenvitriol giebt sie die bekannte olivenbraune Färbung. In Salpetersäure kalt gelöst und sofort mit Molybdänlösung versetzt, entsteht alsbald eine reichliche Fällung von phosphormolybdäns. Ammon. Es folgt aus diesen Reactionen, dass die Verbindung ausser Magnesia Orthophosphorsäure, Untersalpetersäure und Wasser enthält. Die Analyse ergab Zahlen, aus welchen sich die Formel

$$2(PO_5.2MgO.HO) + NO_4 \text{ oder } H_2PO_3 - Mg - PO_3Mg + NO_2$$

berechnen lässt. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 255.)

R. W. E. Macivor, Ueber das *Arsenfluorid*. Arsentrifluorid, $AsFl_3$, wird durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf ein einiges Gemenge von trockenem Fluorcalcium und wasserfreier arseniger Säure erhalten. Der Process wird in einer Bleiretorte vorgenommen. Schon bei niedriger Temperatur destillirt das Fluorid über und kann condensirt werden. Die Reaction ist folgende:

$$3H_2SO_4 + As_2O_3 + 3CaFl_2 = 3CaSO_4 + 3H_2O + 2AsFl_3.$$

Das Arsentrifluoid ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, die an der Luft starke Dämpfe ausstösst und bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke bei 64—66° siedet. Sein spec. Gew. ist gleich 2,66. Es lässt sich mit Alkohol und Aether mischen. Durch Wasser wird es unter Erzeugung von arseniger Säure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt. Im vollkommen wasserfreiem Zustande übt es keine Einwirkung auf Glas aus, aber schon bei Gegenwart ganz geringer Wassermengen wird das Glas geätzt. In einem Strome trocknen Ammoniaks absorbirt es eine reichliche Menge Gas und giebt damit eine weisse nicht krystallinische Masse, welche in Alkohol und Aether löslich ist, aber durch Wasser unter Bildung von Fluorammonium und arsenigs. Ammoniak zersetzt wird. (Chem. N. **30**. 169.)

Glässgen, Ueber den *Wassergehalt der Wände* und dessen quantitative Bestimmung. Vf. stellte sich zunächst die Aufgabe, eine geeignete Methode für die bezeichneten Bestimmungen zu ermitteln. Er begann damit, dass er eine Blechkappe auf die zu untersuchende Wandfläche aufkittete und trockene Luft zwischen Kappe und Wand hindurchstreichen liess. Das von dieser Luft etwa aufgenommene Wasser wurde durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke aufgefangen und darauf bestimmt. Es ergaben sich jedoch bei diesem Verfahren so bedeutende Schwankungen, dass es als unbrauchbar verlassen werden musste. Wenig vortheilhafter erwies sich die folgende Methode Es wurde in abgeschlossenen Zimmern der Wassergehalt vor und nach der Heizung bestimmt. Auch hier ergaben sich so grosse Schwankungen, dass ein Rückschluss auf den Feuchtigkeits-

grad der Wände unstatthaft war. Demnach beschränkte sich Vf. darauf, den Wassergehalt des Mörtels direct zu bestimmen und zwar die Menge des freien als die des an Kalk gebundenen Hydratwassers. Zu dem Zwecke wurde eine bestimmte Menge des Bewurfs von der Innenwand in gepulvertem Zustande in Arbeit genommen. Das freie Wasser wurde durch Erhitzen, das Hydratwasser durch Kohlensäure verdrängt und bestimmt. Der Mörtel von einem alten Gebäude enthielt im Ganzen ca. $^1/_2$ p. C. Wasser, von einem Neubau bis zu 10 p. C. und mehr. Für die Münchener Verhältnisse glaubt Vf. nach seinen allerdings noch sparsamen Ermittlungen 1 p. C. Wassergehalt des Mörtels als Maximalgrenze für Wohnräume annehmen zu dürfen. (Ztschr. f. Biol. 1874, 246; Med. C.-Bl. 752.)

W. Ramsay, Uebes *Wasserstoffpersulphid.* (Journ. Chem. Soc. [2] **12.** 857; C.-Bl. 1874. 594.)

Schlagdenhauffen, Einwirkung des *übermangans. Kalis auf Sulphide.* (Schluss.) (Journ. Pharm. Chim. [4] **20.** 264)

4. Organische Chemie.

Edm. W. Davy, Ueber die Einwirkung von *Schwefelammonium auf Chloralhydrat.* Hierbei entsteht eine eigenthümliche schwefel- und stickstoffhaltige Verbindung, für welche Vf. die Formel $C_{18}H_{24}S_{13}N_4O_6$ aufstellt und wofür er die Gleichung:
$9(C_2HCl_3O,H_2O) + 16[(NH_4)_2S] + 2H_2S = C_{18}H_{24}S_{13}N_4O_6 + 27(NH_4Cl) + NH_3 + 5S + 12H_2O$
giebt. (Philos. Magaz. [4] **48.** 247.)

E. Neison, Ueber die *Zersetzungsproducte des Ricinusöles durch Kalihydrat.* Forts. (J. Chem. Soc. [2] **12.** 837; C.-Bl. 1874. 595.)

W. A. Tilden, Einwirkung von *Chlornitrosyl auf organische Körper*: 1. auf Phenol. (Journ. Chem. Soc. [2] **12.** 851; C.-Bl. 1874. 598.)

R. Engel, Ueber das *Crotonchloral.* Zusammenstellung bekannter Thatsachen. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20.** 277.)

W. Gibbs, Ueber *sechsatomige Verbindungen des Kobaltes.* (Sill. Amer. Journ. [3] **8.** 284.)

W. Smith und **J. Poynting**, Einwirkung von *Chlor, Brom etc. auf Isodinaphtyl.* (J. Chem. Soc. [2] **12.** 854; C.-Bl. 1874. 598.)

S. E. Phillips, Weitere Studien über die *Anilinfarben.* (Chem. N. **30.** 161.)

W. Smith, Vorkommen von *Anilin und seiner Homologen aus Theerölen.* (Journ. Chem. Soc. [2] **12.** 853; C.-Bl. 1874. 598.)

A. Rosenstiehl, Untersuchungen über die *Farbstoffe des Krapps.* Seit der Untersuchung von Schützenberger und Schiffert (1864) über das käufliche Purpurin nimmt man an, dass im Krapp 4 Farbstoffe existiren, nämlich Alizarin, Pseudopurpurin, Purpurin u. ein Hydrat des letzteren. Vf. hat diese Körper im reinen Zustande dargestellt in der Absicht, sich von der Rolle, die dieselben bei der Färberei spielen, Rechenschaft zu geben. Im Verlaufe der Arbeit konnte er nachweisen, dass die beiden letztgenannten Farbstoffe bei den technischen Operationen auf Kosten des Pseudopurpurins entstehen; er hat die Reductionsproducte des Purpurins studirt, dieses selbst daraus wieder regenerirt und endlich zwei Isomere dieses Körpers erhalten, von denen das eine durch seine färbenden Eigenschaften dem Purpurin sehr nahe steht und auf synthetischem Wege aus der Benzoësäure erhalten werden kann. Das nach den in den Lehrbüchern angegebenen Processen dargestellte Alizarin ist nicht rein. Nach der Sublimation muss man es häufig aus Alkohol umkrystallisiren, bis ein Versuch die vollständige Identität der beiden aufeinander folgenden Mutterlaugen darthut. Um diese Operation abzukürzen, hat Vf. das käufliche Alizarin einige Stunden lang mit Wasser, dem ein wenig Aetzkali zugesetzt war, erhitzt. Die fremden Substanzen werden hierbei vollständig zerstört, das Alizarin dagegen nur theilweise. Durch mehrmalige Krystallisation wurde dann das Rohproduct gereinigt. Dieses gereinigte Alizarin, in destillirtem Wasser vertheilt, färbt ein mit Beizmitteln behandeltes Gewebe nur sehr unvollkommen; man erhält eine vollständige Sättigung des Beizmittels nur, wenn man dem Farbenbade eine wässerige Lösung von kohlens. Kalk hinzusetzt. Die Wirkung erreicht ihr Maximum, wenn die Kalkmenge gerade einer Monocalciumverbindung des Alizarins entspricht. Ein stärkerer Zusatz ist nachtheilig wegen der Bildung eines Kalklackes, der nicht färbt. Kohlensäure zersetzt diesen Lack leicht. Thonerdebeizen nehmen eine viel stärker violette Färbung an als mit Alizarin, welches auf gewöhnlichem Wege bereitet ist; Eisenbeizen färben violetblau. Diese Nuance des Violets, welche sehr gesucht ist, sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Licht und siedendes Seifenwasser unterscheiden das Alizarin von den übrigen Farbstoffen des Krapps.

Das Pseudopurpurin von Schützenberger und Schiffert bildet mit dem Alizarin die Hauptmasse der im Krapp enthaltenen Farbstoffe. Es färbt nur in destillirtem Wasser. Eine Kalkmenge, welche der zur Bildung eines Monocalciumlackes entspricht, verwandelt es in eine völlig unlösliche Verbindung, die durch Kalksäure zersetzt wird. Thonerdebeizen färben sich in ähnlichen Nüancen wie durch Alizarin, Eisenbeizen grauviolet. Diese

Farben unterscheiden sich von denjenigen, welche durch die anderen Farbstoffe des Krapps erzeugt werden, dadurch, dass sie in Seifenbädern schnell unansehnlich werden. Das Pseudopurpurin ist ein sehr unbeständiger Körper. Durch siedenden 90 proc. Alkohol, sowie durch siedendes destillirtes Wasser verwandelt es sich nach 3 Stunden in ein Gemenge von Purpurin und Purpurinhydrat. Vergleicht man die Formeln dieser beiden Körper $C_{14}H_8O_6$ (Pseudopurpurin) und $C_{14}H_8O_5$ (Purpurin), so erkennt man, dass Wasser und Alkohol eine wahre Reduction bewirken, was nur auf Kosten eines Theiles des Pseudopurpurins selbst möglich ist. Die Reduction geht noch weiter: es bildet sich nämlich immer zugleich eine kleine Menge Purpuroxanthin, $C_{14}H_8O_4$, welches mit dem Alizarin isomer ist. Es werden also 2 Atome Sauerstoff entzogen, ohne Anwendung irgend eines Reductionsmittels. Diese bemerkenswerthe chemische Reaction kann bei Temperaturen unterhalb 100° von Statten gehen, wenn man das rohe Pseudopurpurin oder vorher gewaschenen Krapp mit angesäuertem Wasser oder mit einer schwachen Alaunlösung, welche ein gutes Lösungsmittel für diese Substanz ist, behandelt. Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Falle eine der übrigen im Krapp enthaltenen Substanzen die Wirkung ausübt. Nach dem eben Gesagten kann das Pseudopurpurin in den käuflichen Derivaten des Krapps, welche die Einwirkung von angesäuertem heissen Wasser erfahren haben, nicht enthalten sein. Wegen der Leichtigkeit, mit der das Pseudopurpurin einen unlöslichen und wenig widerstandsfähigen Kalklack giebt, kann es keine Rolle in der Färberei spielen. Es wird nur dadurch nützlich, dass es sich in Purpurin verwandelt.

Das Purpurin wurde von Schützenberger und Schiffert durch Erhitzen von Pseudopurpurin auf 200° mit Alkohol oder durch Sublimation dargestellt. In beiden Fällen geht eine bedeutende Menge Substanz verloren. Weiter oben wurde gezeigt, dass diese Umwandlung unter weit weniger energischen Bedingungen und mit geringerem Verluste ausgeführt werden kann. Das Purpurin färbt Beizen leicht in destillirtem Wasser; ein Zusatz von gelöstem kohlens. Kalk in einer einem Monocalciumlacke entsprechenden Menge schadet nichts, aber eine grössere Menge bringt einen unlöslichen Tricalciumlack hervor, welcher nicht mehr färbt u. durch Kohlensäure sehr langsam zersetzt wird. Die Nüancen, welche man durch Färben mit Purpurin erhält, weichen von denen der beiden vorher erwähnten Stoffe beträchtlich ab; sie sind nicht beständig.

Das Purpurinhydrat, ein Orangefarbstoff von Schützenberger wurde von dem Vf. erhalten, indem er eine alkalische Lösung von Purpurin durch eine Säure fällte. Diese Substanz verhält sich Kalklösung gegenüber wie die vorige. Die Nüancen, welche sie beim Färben giebt, stehen denen des Purpurins nahe. Es scheint fast, als wenn die Transformation des Purpurins in Purpurinhydrat auf dem Gewebe selbst von Statten ginge.

Diese Beobachtungen sind geeignet, die Vorgänge zu erklären, die beim Färben mit Krapp und dem Aviviren der Farben stattfinden, doch geht Vf. nicht näher darauf ein. Er erwähnt nur, dass das Krapproth und das schöne Rosa, welches man damit herstellen kann, nicht allein durch Alizarin erzeugt werden können; die Mitwirkung des Purpurins oder seines Hydrates ist unerlässlich. Vf. konnte alle Nüancen, welche man mit Krapp und dessen verschiedenen käuflichen Derivaten erzeugt, mittels verschiedener Gemenge aus Alizarin und Purpurin hervorbringen.

Durch Einwirkung von verschiedenen Reductionsmitteln auf Pseudopurpurin und Purpurin erhält man niemals Alizarin, sondern ein Isomeres desselben, das Purpuroxanthin, auf welches Vf. in der nächsten Mittheilung näher eingeht. Seine Untersuchungen bestätigen die früher schon von Schützenberger erhaltenen Resultate. Die Umwandlung des Purpurins in Alizarin durch Wärme, welche von einigen Chemikern, besonders von Bolley, angegeben wird, ist ihm nie gelungen, obgleich er die Versuchsbedingungen sehr variirte. Der Irrthum rührt daher, dass ein Gemenge von Alizarin und Purpurin, in welchem das letztere vorherrscht, genau so wie reines Purpurin färbt; wenn dann durch Einwirkung von Wärme ein Theil oder sämmtliches Purpurin zerstört wird, so bleibt nur noch das Alizarin übrig. (C. r. **79**. 680.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Synthese des Purpurins* und einiger analogen Farbstoffe. Schützenberger und Schiffert haben bei der Untersuchung des käuflichen Purpurins eine Substanz von gelber Farbe entdeckt, welche mit Alaun gebeizte Zeuge schmutzig orangegelb färbt und die Zusammensetzung des Alizarins oder eines Hydrüres desselben besitzt. Schützenberger hat ferner beobachtet, dass dieser Körper, den er Purpuroxanthin nennt, aus Purpurin entsteht, wenn man dasselbe mit Jodwasserstoffsäure oder einer alkalischen Zinnoxydlösung behandelt. Vf. beschreibt im Folgenden einige über diesen Körper angestellte Beobachtungen. Man erhält das Purpuroxanthin leicht, wenn man gewöhnlichen Phosphor auf eine alkalische Lösung von Purpurin einwirken lässt. Letzteres löst sich ohne Gasentwickelung und die Reduction ist in wenigen Minuten vollendet; die Farbe der Lösung geht aus Violetroth in Roth und zuletzt in Braun über. Man giesst das Product in angesäuertes Wasser, sammelt den flockigen Niederschlag, wäscht ihn aus und trocknet ihn. So erhält man fast die theoretische Ausbeute. Durch Filtriren der alkoholischen Lösung dieses Farbstoffes durch Thierkohle und Zusatz von Wasser erhält man das Purpuroxanthin

in Form eines krystallinischen lebhaft gelben Pulvers; es sublimirt leicht in Form orangegelber Nadeln, welche Aehnlichkeit mit reinem Alizarin besitzen; in Alkohol, Essigsäure und Benzol löst es sich leicht; durch Wasser wird es aus seiner alkoholischen Lösung in Form einer durchscheinenden Gallerte gefällt, welche sich allmälig zu Flocken verdichtet. In Alkalien löst es sich mit schön rother Farbe. Sein Kalk- und Barytsalz lösen sich in siedendem Wasser mit orangerother Farbe. Von Alaunlösung wird es bei Siedehitze aufgelöst und scheidet sich beim Abkühlen fast vollständig wieder ab. Die Zusammensetzung ist $C_{14} H_8 O_4$. Es ist sonach mit dem Alizarin isomer und wahrscheinlich mit dem Alizarin von Rochleder identisch. In alkalischer Lösung wird es durch Reductionsmittel nicht verändert, in saurer Lösung aber wird die ursprüngliche Substanz regenerirt. Wenn man bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichen Phosphor mit dem Purpuroxanthin erhitzt, so erhält man zuerst eine grünliche, in Jodwasserstoffsäure, Alkohol, Essigäther und Benzol lösliche Masse, woraus sich dann prächtige Krystallblätter abscheiden; diese Substanz sublimirt nicht. Ihre alkalische Lösung ist braun und an der Luft oxydirt sie sich wieder zu Purpuroxanthin. Sie färbt Thonerdebeize ungefähr wie Quercitron und gab bei der Analyse Zahlen, welchen $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{12}O_4$ entspricht. Durch verlängerte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unter den gegebenen Bedingungen erhält man Anthracen und seine beiden Hydrüre, dagegen konnte Vf. unter den Producten dieser Reaction kein Phenanthren findnn. Mit Zinkstaub entsteht ebenfalls Anthracen. In siedender alkalischer Lösung fixirt das Purpuroxanthin 1 Atom Sauerstoff unter Regenerirung von Purpurin. Letzteres ist identisch mit dem aus Krapp erhaltenen. Die Synthese des Purpurins ist somit auf die eines Isomeren des Alizarins zurückgeführt. Dieses künstliche, durch Oxydation des Alizarins erhaltene Purpurin giebt durch Reduction nicht Alizarin, sondern sein Isomeres, das Purpuroxanthin, welches nach der Oxydationsmethode von de Lalande wieder Purpurin erzeugt. Es ist daher durch diese Untersuchungen und durch die des genannten Chemikers festgestellt, dass zwei isomere Substanzen durch Oxydation Purpurin geben, während umgekehrt die Reduction des letzteren nur eines dieser Isomeren erzeugt und zwar dasjenige, welches keine färbenden Eigenschaften besitzt. Wie Vf. in seiner letzten Mittheilung anführte, hat Schützenberger sowohl wie er selbst vergebens versucht, das Alizarin unter den Reductionsproducten des Purpurins aufzufinden. Man kann aus dem Obigen schliessen, dass dieser Körper drei Hydroxyle enthält, von denen das eine das Alizarin, das andere das Purpuroxanthin charakterisirt und das dritte den beiden anderen Isomeren gemeinschaftlich ist. Vf. hat die oxydirende Einwirkung alkalischer Lösungen auf die beiden anderen Isomeren des Alizarins, die Chrysophansäure und das Anthraflavon, studirt. Der erstgenannte Körper, auf 175° mit einer conc. alkalischen Lösung erhitzt, verwandelt sich in eine Substanz, welche die färbenden Eigenschaften der Krappbestandtheile besitzt; sie ist viel löslicher in verdünntem Alkohol als Chrysophansäure und scheidet sich aus einer solchen Lösung als krystallinisches dunkelrothes Pulver aus; ihre alkalische Lösung ist etwas mehr violet als die des reinen Alizarins; sie färbt Alaunbeize granatroth, Eisenbeize blaugrün, und diese Farben widerstehen der Einwirkung des siedenden Wassers. Seinem Ursprunge zufolge würde dieser Körper ein Isomeres des Purpurins sein. Das Anthraflavon seinerseits erinnert nach der Beschreibung, welche Barth und Senhofer (C.-Bl. 1873. 596) gegeben haben, sehr an das Purpuroxanthin. Die genannten Chemiker geben an, dass, wenn man es in einer alkalischen Lösung erhitzt, diese sich stark violet färbt; aber sie haben die Operation in diesem Zeitpunkte nicht unterbrochen und in Folge dessen die Producte dieser Reaction auch nicht isolirt. Die letzteren färben im reinen Zustande Alaunbeizen wie Krapp in dem gleichen Farbenton und meist derselben Festigkeit; sie geben mit Alaunlösung eine rothe Flüssigkeit, welche aber nicht die schöne Fluorescenz des Purpurins besitzt. Dieses Rohproduct besteht aus zwei verschiedenen Körpern, von denen der eine in Benzol löslich ist, die Beizmittel wie Alizarin färbt, sich von dem letzteren aber durch seine Löslichkeit in Alaun unterscheidet; der andere färbt die Alaunbeizen wie das Purpurin, unterscheidet sich von demselben aber durch seine geringe Löslichkeit in Benzol und in Alaunlösung, sowie durch seine grosse Löslichkeit in Alkohol. Sonach liefert auch das dem Alizarin isomere Anthraflavon bei der Oxydation zu gleicher Zeit zwei verschiedene Farbstoffe, welche nach ihrem Ursprunge Isomere des Purpurins sein könnten. Vf. hat diese verschiedenen Körper mit dem von Auerbach im künstlichen Alizarin entdeckten Isopurpurin verglichen und gefunden, dass letzteres mit keinem der beiden identisch ist. Ausser den in dieser Notiz erwähnten 4 Isomeren des Alizarins existirt noch ein fünftes, das Chinizarin von Gamm. Wenn man nun die aus diesen Substanzen entstehenden Oxydationsproducte, welche sämmtlich analoge Farbstoffe sind, als isomer annimmt, so würde sich ergeben, dass es 5 Körper von der Zusammensetzung des Purpurins giebt, Die Isomerie rührt offenbar von der verschiedenen Stellung der HO-Gruppe her, und es lassen sich gegenwärtig zwei Classen dieser Isomeren unterscheiden. Das Anthrachinon, von dem sie deriviren, $C_6H_4.CO.C_6H_4$, enthält zwei Mal die Gruppe C_6H_4; die eine jener Classen würde nun dadurch entstehen, dass alle HO in der einen Gruppe C_6 enthalten sind, während bei der anderen Classe die HO in beiden Gruppen C_6 ertheilt sind. Zur ersten

Classe gehört das Pseudopurpurin, $C_6H_4O_2.C_6(HO)_4$, das Purpurin $C_6H_4O_2.C_6H(HO)_3$, das Alizarin und das Purpuroxanthin, $C_6H_4O_2.C_6H_2(HO)_2$, denn alle diese Verbindungen geben durch Oxydation Phtalsäure $C_6H_4.O_2$, welche die eine Gruppe C_6H_4 intact enthält. Zu dieser Classe gehört auch das Chinizarin, welches durch Einwirkung von Phtalsäure auf Hydrochimon entsteht. Zur zweiten Classe dagegen sind zu rechnen: 1. das Anthraflavon und die Farbstoffe, welche Vf. daraus durch Oxydation dargestellt hat; dasselbe ist das Resultat der reciproken Wirkung zweier Moleküle Oxybenzoësäure unter Elimination von Wasser: $2C_6H_4(HO).COHO - 2H_2O = C_6H_3(HO).CO.CO.C_6H_3(HO)$;
2. das Anthrachryson, durch einen ähnlichen Process aus der Dioxybenzoësäure, $C_6H_2(HO)_2$ $C_2O_2.C_6H_2(HO)_2$, entstehend; 3. das Rufiopin, von Liebermann und Chojnacki aus der Opiansäure erhalten; 4. die Rufigallussäure, welche von der Trioxybenzoësäure oder Gallussäure, $C_6H.(HO)_3.C_2O_2.C_6H.(HO)_3$, derivirt. Noch ein anderes Resultat scheint aus dieser vergleichenden Untersuchung zu folgen, nämlich: damit ein Anthrachinonderivat ein Farbstoff sei, ist es nöthig, dass dieselbe Gruppe C_6H_4 zu gleicher Zeit wenigstens zwei Mal die Gruppe HO enthalte; allein diese Bedingung genügt nicht, weil von den Isomeren des Alizarins nur dieses und das Chinizarin Beizmittel färben; sobald aber 3H vertreten sind, erhält man Substanzen, deren Farben der Einwirkung von Seife widerstehen. Das Purpurin, $C_6H_4.C_2O_2.C_6H(HO)_3$, und die Rufigallussäure, $C_6H(HO)_3.C_2O_2.C_6H.(HO)_3$, sind Typen derartiger Verbindungen. (C. r. **79**. 764).

H. R. Bauer, Ueber Verbindungen mehrerer *Alkaloide mit Jod*: Chinin-, Cinchonin-, Morphin, Veratrin-, Strychnin-, Brucinjodid. (Arch. Pharm. [3] **5**. 289.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

W. Thomsen, Ueber die *Zersetzung der Eier*. (Chem. N. **30**. 159.)

G. Fleury, Ueber den *Einfluss der Chininsalze auf die Entwickelung des Schimmels*. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20**. 271.)

Heckel, Ueber einige neue *Anästhetica*: Amylnitrit, Chlormethylchlorür, Methylbromür. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20**. 301.)

Gobley, Ueber das *Herniarin*, eine krystallinische Substanz aus *Herniaria glabra* von der Elementarzusammensetzung 61,23 C, 4,46 H und 34,31 O. (Journ. Pharm. Chim. [4] **20**. 270.)

G. Leube, Beitrag zur *Desinfectionsfrage* und Vorschläge zur Beseitigung und Verwerthung menschlicher Abfallstoffe. Vf. hat Versuche ausgeführt, die Fäulniss der Excremente zu verhindern. Dies gelingt vollständig, indem man den frischen, mit Harn gemengten Excrementen etwa $^1/_{20}$ Schwefelsäure, die vorher mit 5 Thln. Wasser verdünnt sind, zusetzt. Nach einigen Wochen ist die Substanz eingetrocknet und stellt eine völlig geruchlose kohlige Masse dar. Vf. gründet hierauf ein System der Desinfection u. macht Vorschläge zur Ausführung desselben. (Pol. Notizbl. **29**. 289.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

E. Reichardt, *Porphyr* und *Kaolin*. Vf. hat durch H. Reichardt in Dessau drei Proben erhalten: 1. Porphyr, 2. denselben in weiter fortgeschrittener Zersetzung, 3. Kaolin aus gleicher Lagerstätte. Der Ursprung der Proben datirt von Muldenstein, zwischen Bitterfeld u. Jessnitz an der Mulde gelegen. In der nächsten Umgebung finden sich grosse Lager von Thon und Braunkohle. Porphyrfelsen brechen hier und da durch und zeigen dann wiederholt, am Abgange, Lagerstätten von Kaolin, wenn auch nicht in grosser Mächtigkeit. Die äussere Beschaffenheit der Proben war folgende: 1. *Porphyr*. Festes Gestein, von grauweisser Farbe, auf einzelnen Bruchflächen fast weiss mit rostfarbenen Flächen nach dem Inneren zu, wie diese Erscheinung so häufig der Porphyr im Zustande angehender Verwitterung zeigt. Um Stücke abzubringen, musste der Hammer gebraucht werden, so dass immerhin noch ein starker Zusammenhalt vorlag. 2. *Erstes Product der Verwitterung*. Weissliches Gestein, sehr leicht zu zerbröckeln, von sandigem Gefühle. 3. *Kaolin, weiteres Product der Verwitterung*. Weisser, etwas körniger Thon, zusammenhängend, jedoch sehr leicht zu zerdrücken und in feines Pulver übergehend.

Als erste Untersuchung kann die mechanische Zerkleinerung hingestellt werden, obgleich diese bei dem noch vorhandenen Gesteine etwas willkürlich ist, da sie hier von der zum Zerreiben angewendeten Arbeit abhängt. In dem Schlämmapparate von Nöbel wurden bei trockner Substanz folgende Resultate erhalten:

	1.		2.		3.	
I. Grober Sand	33,95	78,05	22,56	72,11	2,48	49,42
II. Feiner Sand	36,20		37,40		28,52	
III. Feinster Sand	7,90		12,15		18,42	
IV. Thon	9,27	21,95	12,26	27,89	20,51	50,58
V. Feiner Thon	7,46		8,55		17,69	
VI. Feinste schwebende Theile	5,22		7,08		12,38	

Immerhin lassen 2 und 3 den Fortschritt auch in mechanischer Beziehung deutlich wahrnehmen und überwiegen bei 3 die feinen thonigen Theile, während 1 und 2 noch das umgekehrte Verhältniss zeigen. Die chemische Untersuchung wurde sofort durch Aufschliessen bewerkstelligt und hierbei folgende Zusammensetzung gefunden:

	1.	2.	3.
Kieselsäure	77,48	75,73	76,48
Thonerde	17,10	21,92	21,58
Eisenoxyd	2,83	0,98	0,97
Manganoxydul	0,84	0,18	0,17
Kalk	0,38	0,27	0,25
Magnesia	0,10	0,10	0,07
Kali	1,03	0,55	0,16
Natron	0,13	0,08	0,01
Phosphorsäure	Spur	—	—
	99,89	99,81	99,69

Die vorschreitende Verwitterung tritt hier sehr klar hervor. Kieselsäure verändert sich im Ganzen wenig, Thonerde steigt in den Verwitterungsproducten; das Eisenoxyd, schon in dem angegriffenen Gesteine durch Farbe bemerkbar, ist grösstentheils entfernt, weggeschwemmt, ebenso das Mangan. Kalk und Magnesia sind im Ganzen nur in geringer Menge zugegen, aber auch hier ist die Abnahme deutlich zu sehen. Am schärfsten tritt jedoch der Verlust an Alkalien hervor. Der Kaolin hat nur noch den 6. Theil an Kali und den 10. Theil an Natron, gegenüber dem Porphyr.

Um wenigstens annähernd kennen zu lernen, wie weit die Löslichkeitsverhältnisse durch den Verwitterungsprocess geändert seien, wurde von jeder Probe ein Theil mit concentrirter Salzs. 5 Minuten lang gekocht u. sodann der Rückstand bestimmt. In Lösung waren gekommen bei A. Porphyr = 1,08 p. c., B. erstes Verwitterungsproduct = 1,46 p. c. Kaolin = 1,86 p. c. C. Wenn diese Zahlen auch eine geringe Steigerung, nach dem Kaolin zu, ergeben, so ist doch die Angreifbarkeit überhaupt äusserst gering. Sämmtliche 3 Lösungen wurden durch Verdunsten zur Trockne u. s. w. auf lösliche Kieselsäure geprüft, aber mit negativem Resultate. Die Kieselsäure befand sich demnach im Porphyr, wie Kaolin eng mit der Thonerde verbunden, so sehwer löslich, dass Säuren nichts davon abscheiden konnten. Das Eisenoxyd war schon in dem vorliegenden angegriffenen, oder in Verwitterung befindlichen, Porphyr frei, wenigstens trat es besonders bemerkbar durch die Rostfarbe hervor und scheint, wie schon angedeutet, durch weitere Zersetzung gänzlich isolirt und weggeschwemmt worden zu sein.

Sehr wahrscheinlich wurden die kleinen Mengen der alkalischen Erden und Alkalien als Silicate entfernt, allein die noch vorhandene Kieselsäure war nach obigem Versuche durch Säure nicht zu trennen, so dass die Verwitterung bei ihrem langsamen, aber ununterbrochenen Gange noch stärker eingreift und ein Resultat erzielt, was mit künstlicher Hülfe augenblicklich nicht erreichbar scheint.

Als Beispiel des Erfolges und Verlaufes der Verwitterung kann das obige sehr gut dienen. Bis jetzt wird der rohe Kaolin direct zur Fabrication von Chamottesteinen verwendet, für die Zwecke der Porzellanfabrication würde noch Schlämmen nöthig sein, d. h. Beseitigung der sandigen Theile. (Arch. Pharm. [3] **5**. 310).

E. Filhol, Neue Beobachtungen über die *Zusammensetzung der Wässer* von Bagnères-de-Luchon. (C. r. **79**. 768).

7. Analytische Chemie.

C. W. Hinman, Neue *Apparate zur Gasanalyse.* (Sill. Amer. J. [3] **8**. 182).

Fr. Lagrange, *Maassanalytische Bestimmung des Kupfers.* Dieselbe besteht in: 1. Fällung des Kupfers aus schwefels. oder salpeters. Lösung durch Natronlauge, 2. Umwandlung des erhaltenen Kupferoxydhydrates in weins. Kupferoxydkali oder -Natron, 3. Reduction dieses Salzes zu wasserfreiem Kupferoxydul durch eine titrirte Lösung von Traubenzucker. (C. r. **79**. 770).

E. Luck, Zur Analyse der käuflichen *Anthracene.* Die Methode zur Anthracenbe-

stimmung, welche Vf. vor einiger Zeit veröffentlicht hat (C Bl. 1874. 105), hat bei anderen Chemikern in einzelnen Fällen nicht die Resultate gegeben, welche man gewünscht und erwartet hatte, und zwar deshalb, weil das gewonnene Anthrachimon nicht vollkommen rein erhalten wurde, weshalb dann die Resultate zu hoch ausfielen. Vf. hat diese Uebelstände geprüft und giebt im Folgenden einen Nachtrag zu seiner Methode, die denselben abhilft. (Ztschr. anal Chem. **13**. 251).

W. J. Russell und **S. H. West**, Ueber eine einfache Methode zur *Bestimmung des Harnstoffes im Harne*. (J. Chem. Soc. [27] **12**. 749; C. Bl. 1874. 603).

8. Technische Chemie.

Abney, Ueber *Papyrotypie*. Das von dem Vf. vorgeschlagene Verfahren ist eine Modification desjenigen Processes, welcher durch H. James eingeführt worden ist. Vf. empfiehlt es namentlich als Mittel zur Vervielfältigung von Karten und Plänen im Felde. Papier wird mit Gelatine überzogen und durch doppelt chroms. Kali lichtempfindlich gemacht. Das Licht macht die Gelatine unlöslich; beim Copiren nach einem Negative erhält man demnach eine unlösliche Zeichnung, während der Grund löslich bleibt. Bis hierhin ist das Verfahren von James und das des Vfs. gleich. Nach Ersterem wird nun das Bild mit einer dünnen Lage fettiger harziger Farbe überzogen und mit der Rückseite auf heissem Wasser schwimmen gelassen, welches die Gelatine flüssig macht. Dann wird es auf eine glatte schräge Fläche gelegt und mit warmem Wasser und dem Schwamme von der löslichen Gelatine befreit, die zugleich die darauf befindliche Farbe mit fortnimmt, während die farbigen Linien auf den unlöslich gewordenen Gelatinerippen stehen bleiben. Wir haben hier also eine Zeichnung in fetter Farbe, die sich auf Stein oder Zink übertragen lässt. In der Papyrotypie wird das Bild, wie es aus dem Copirrahmen kommt, sogleich in kaltes Wasser getaucht; das feuchte Papier ist fast ganz unempfindlich gegen Licht. Es wird zwischen Fliesspapier leicht ausgedrückt und mittels einer weichen Walze mit fetter Farbe eingewalzt. Nur die vom Lichte nicht getroffenen Stellen nehmen die Farbe an, während der mit Wasser gesättigte Grund sie abstösst.

Durch das Anschwellen der Gelatine im feuchten Zustande werden im Abdruck die Linien häufig feiner als im Original. Der Vortheil, den dieses Verfahren darbietet ist, dass man im Felde kein heisses Wasser nöthig hat, und dass sich verschiedene Abzüge auf Stein oder Zink von demselben Bilde machen lassen. Von der Zink- oder Steinplatte erhält man in der Stunde 70—80 Copien. Dies Verfahren ist adoptirt worden und erfüllt seinen Zweck vollständig. — Wir kommen nunmehr zur Vervielfältigung von Photographien mit Halbtönen. Sind solcher Abdrücke nur drei oder vier erforderlich, so werden sie auf Albuminpapier gemacht. Sind mehr nöthig, so wendet man die Papyrotypie an. Das Negativ muss in diesem Falle durch ein vor das Negativ gestelltes Prisma verkehrt aufgenommen werden; man macht davon, wie oben angegeben, einen Abdruck auf Gelatinepapier, den man anfeuchtet und mit fetter Farbe einwalzt. In einer gewöhnlichen Druckpresse kann man hiervon auf gewöhnlichem Papiere eine Anzahl von Abdrücken herstellen. 40—50 gute Copien lassen sich mit Leichtigkeit erhalten. Dies Verfahren hat viel Aehnlichkeit mit dem Lichtdrucke, nur ist es einfacher, weil man keine Glasplatte nöthig hat. Das Gelatinepapier ist in Rollen von 40—50 Fuss fertig und kann jederzeit durch doppeltchroms. Kali empfindlich gemacht werden. Lichtdruckplatten brauchen 48 Stunden zum Trocknen und werden durch jedes Staubtheilchen ruinirt. Man hat deshalb auch für diese Branche die Papyrotypie adoptirt. (Phot. Arch. **15**. 175).

Beiträge zur Kenntniss des Titans,

von

Rammelsberg.

I. *Verhalten der Auflösung von Titansäure gegen Reagentien.* — Die Titansäure existirt in verschiedenen Modificationen, welche denen der Zinnsäure ausserordentlich ähnlich sind. Die hierauf bezüglichen, zumeist von H. Rose herrührenden Beobachtungen wurden später ganz besonders durch eine Untersuchung von Weber (Pogg. Ann. 120. 287.) erweitert, welcher zeigte, dass die aus Titanchlorid und Wasser entstehende Auflösung von Titansäure durch Erhitzen oder Kochen die Eigenschaft erlangt, von Chlorwasserstoffsäure und von Schwefelsäure gefällt zu

werden, was zuvor nicht der Fall war, so dass also auch hier, wie bei der Zinnsäure, die Annahme zweier isomerer Modificationen — a-Titansäure, b-Titansäure — nothwendig erscheint. Im Nachfolgenden sind die Erfahrungen des Vfs. über diesen Gegenstand zusammengestellt.

A. Bringt man ein offenes Gefäss mit Titanchlorid über ein solches mit Wasser, und lässt das Ganze unter einer Glocke einige Tage stehen, so ist jenes in eine feste krystallinische Masse verwandelt, welche sich in Wasser ohne Erwärmung zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit auflöst.

B. Tropft man Titanchlorid in Wasser, so entsteht unter Erwärmung gleichfalls eine schwach opalisirende Flüssigkeit.

Diese beiden Auflösungen verhalten sich nicht ganz gleich. Beim Erhitzen und Kochen wird die erste nur unbedeutend getrübt, aus der zweiten scheidet sich ein wenig Titansäure ab, welche sich fest an die Gefässwände ansetzt. Darin jedoch stimmen sie überein, dass Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure sie nicht fällen. Prüft man sie aber nach längerer Zeit (einige Wochen), so entsteht schon beim Erhitzen und noch mehr beim Kochen ein starker Niederschlag, der sich jedoch nicht abfiltriren lässt, da er vollständig durch das Filtrum geht.

Die frischbereitete und kurze Zeit gekochte schwach trübe Auflösung, welche durch allmälige Wasseranziehung aus Titanchlorid entsteht (A), giebt mit Schwefelsäure erst nach längerem Stehen eine schwache Trübung, mit Oxalsäure jedoch einen starken Niederschlag. Die frische und gekochte Auflösung des Chlorids in Wasser (B) giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst, bei grösserem Zusatze von Säure bleibend wird und auch bei einem Ueberschusse ungelöst bleibt. Ebenso giebt sie mit Schwefelsäure eine starke Fällung, welche im Ueberschusse der Säure nicht verschwindet. Dagegen ist der durch Oxalsäure entstandene Niederschlag in einem Ueberschusse derselben klar löslich.

Löst man die aus der Auflösung von Titansäure in saurem schwefelsauren Kali durch Ammoniak gefällte und kalt gewaschene Titansäure in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man eine Flüssigkeit (C), welche beim Kochen sogleich gefällt wird, mit Schwefelsäure einen im Ueberschusse derselben löslichen Niederschlag giebt, der, wenn die Flüssigkeit etwas mehr Chlorwasserstoffsäure enthält, erst beim Verdünnen und nur in Form einer starken Trübung entsteht, und welche endlich mit Oxalsäure einen im Ueberschusse derselben leicht löslichen Niederschlag bildet.

Wir wollen die in der Auflösung des Titanchlorids enthaltene Titansäure (A u. B) a-Titansäure nennen; sie wird von den drei Säuren nicht gefällt. Dagegen bezeichne b-Titansäure diejenige, welche aus der schwefelsauren Lösung (C) erhalten und von Schwefelsäure und Oxalsäure gefällt wird.

Es wurde gesagt, dass die Auflösung der a-Titansäure nach längerer Zeit die Eigenschaft erlangt, beim Erhitzen stark gefällt zu werden. Allein sie giebt nun auch mit Schwefelsäure und Oxalsäure Niederschläge, woraus man schliessen darf, dass sie sich, wenigstens theilweise, in b-Titansäure verwandelt hat. Fällt man eine solche Auflösung durch Ammoniak, und löst den kalt gewaschenen Niederschlag in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, so sind die Reactionen die nämlichen.

Sehr eigenthümlich ist es, dass die Auflösung von a Titansäure, welche gekocht worden, und durch ihre Fällbarkeit durch Säuren beweist, dass sie auch hierbei in b-Titansäure verwandelt ist, mit Schwefelsäure einen Niederschlag giebt, welcher im Uebermaasse der Säure unlöslich ist, während derjenige, welcher in der längere Zeit aufbewahrten Auflösung entsteht, gleich dem, welchen die Auflösung von b-Titansäure liefert, sich im Ueberschusse von Schwefelsäure wieder auflöst. Da indessen Weber auch den ersten dieser Niederschläge auflöslich in Schwefelsäure fand, so mag irgend ein Nebenumstand in des Vfs. Versuchen das Resultat modificirt haben.

Schwefelsaures Kali fällt die Auflösung von a-Titansäure (wenigstens die durch Eintröpfeln von Titanchlorid in Wasser entstehende Auflösung) ebenso wie die von b-Titansäure, letztere jedoch stärker.

Es steht also thatsächlich fest, dass die Auflösungen von Titanchlorid durch Aufbewahren oder durch Kochen diejenigen Eigenschaften erlangen, welche die Titansäure besitzt, die aus schwefelsaurer Auflösung durch Ammoniak gefällt und in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst ist.

Glüht man Titansäure im Silbertiegel mit Aetzkali und behandelt die Masse mit warmem Wasser, so bleibt viel saures titansaures Kali zurück. Aber auch die alkalische Flüssigkeit enthält Titansäure; sie wird von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure stark gefällt, die Niederschläge sind in einem Uebermaasse des Fällungsmittels leicht löslich. — Das Unlösliche löst sich in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure auf; diese Auflösung wird gleichfalls von jenen Säuren gefällt, allein die Niederschläge der drei ersten sind in überschüssiger Säure unlöslich. Durch Kochen wird die concentrirte Auflösung schnell und stark, die verdünnte schwächer gefällt.

Hieraus folgt, dass das durchs Glühen entstandene titansaure Kali ein Salz von b-Titansäure ist.

Von Salpeter wird Titansäure beim Schmelzen nicht angegriffen.

Es ist nicht ohne Interesse, das Verhalten von Zinnsäure und Titansäure vergleichend zu überblicken (s. S. 699).

Die Verwandlung von a-Zinnsäure und von a-Titansäure in die b-Modification erfolgt in der Chlorwasserstoff-Auflösung mit der Zeit, schneller durch Kochen. Die Verwandlung von b-Zinnsäure (und vom Anhydrid) in a-Zinnsäure erfolgt durch Glühen mit Aetzkali oder Salpeter. Dagegen wird b-Titansäure durch Aetzkali nicht in die andere Modification verwandelt, und von Salpeter nicht angegriffen.

Beide Modificationen der Zinnsäure werden von Schwefelwasserstoff gefällt, die der Titansäure nicht; jene werden von Zink zu Metall, diese zu einem niederen Oxyd reducirt.

II. *Verhalten des Titans gegen Chlorwasserstoffsäure.* — Nach Wöhler (Ann. Ch. Ph. 73. 34.) löst sich das Titan in der Säure farblos auf, und Ammoniak erzeugt in dieser Auflösung einen schwarzen Niederschlag. Wöhler schliesst hieraus auf ein Oxydul TiO. Nach Weber ist die Auflösung violet.

Auch Vf. hat, wenn Titan in einer Atmosphäre von Wasserstoff in der Säure gelöst wurde, stets eine violette Auflösung erhalten. Der Oxydationsgrad derselben wurde durch übermangansaures Kali bestimmt, es musste aber auf die dem Titan beigemengte kleine Menge Kalium-Titanfluorids Rücksicht genommen werden. Zwei Versuche ergaben, dass das in der violetten Auflösung befindliche Oxyd auf 48 Thle. Titan 23,0 und 24,8 Sauerstoff enthält, also Sesquioxyd, Ti_2O_3, ist.

III. *Reduction von Titansäureauflösungen durch Zink.* — Zu den Versuchen dienten Auflösungen sowohl von a-Titansäure als auch von b-Titansäure. Die Reduction wurde theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in der Wärme vorgenommen, und auch hier resultirte immer eine violette Flüssigkeit, welche der Chamäleonprobe unterworfen wurde, nachdem der Titangehalt einer bestimmten Menge der ursprünglichen Auflösung durch einen besonderen Versuch festgestellt war. Fünf Bestimmungen ergaben für das in der violetten Auflösung enthaltene Oxyd gegen 48 Thle. Titan

26,7 — 27,1 — 27,6 — 26,0 — 27,4 Sauerstoff,
im Mittel 26,96.

Nimmt man 26,66 an, so wäre das durch Reduction der Titansäure entstehende Oxyd

I. Krystallisirtes oder geglühtes Anhydrid von

	Zinnsäure.	Titansäure.
Schwefelsäure:	Fast unlöslich.	Löslich.
Saures schwefels. Kali:	Unlöslich.	Löslich.
Aetzkali:	Lösliches a-zinnsaures Kali.	Lösliches und unlösliches b-titansaures Kali.
Kohlensaure Alkalien beim Glühen:	In Wasser theilweise löslich; die Auflösung enthält a-Zinns.; sie trübt sich an der Luft unter vollständiger Abscheidung d. Säure.	Wasser lässt saures titans. Alkali ungelöst, welches in Säuren auflöslich ist.
Chlorammonium beim Erhitzen:	Die Zinnsäure wird als Chlorid verflüchtigt.	Die Titansäure wird nicht verändert.
Cyankalium:	Reduction.	Keine Veränderung.
Vor dem Löthrohre:	Farblose Gläser, ev. Reduction zu Zinn.	Gefärbte Gläser, ev. Reduction zu Oxyd.

II. Die in der wässerigen Auflösung der Chloride etc. enthaltene Säure.

	a-Zinnsäure.	a-Titansäure.
Kochen:	Die verdünnte Auflösung wird vollständig gefällt.	Sie wird erst nach einiger Zeit theilweise gefällt.
Chlorwasserstoffsäure:	Keine Fällung.	Keine Fällung.
Schwefelsäure:	Keine Fällung, ausser in sehr verd. Auflösung.	Keine Fällung.
Schwefelsaures Kali:	Keine Fällung.	Niederschlag.
Oxalsäure:	Keine Fällung.	Keine Fällung.

Beide stimmen darin überein, dass ihre Auflösung in Säuren durch Kochen gefällt wird.

III. Zinnsäure, aus Zinn und Salpetersäure, in Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Wasser gelöst. Titansäure, aus schwefelsaurer Auflösung durch Ammoniak gefällt und in Chlorwasserstoffsäure gelöst.

	b-Zinnsäure.	b-Titansäure.
Kochen:	Fällung, schneller als a-Zinnsäure.	Fällung.
Chlorwasserstoffsäure:	Niederschlag (wenn die Auflösung nicht viel freie Säure enthielt (in Wasser löslich.	Niederschlag.
Schwefelsäure:	Fällung.	Fällung, im Ueberschusse der Säure löslich.
Oxalsäure:		Niederschlag, im Ueberschusse leicht löslich.

$$Ti_3O_5 = \begin{cases} 2\,TiO_2 \\ TiO \end{cases} = \begin{cases} Ti\,O_2 \\ Ti_2O_3 \end{cases}$$

da hier die Reduction nicht bis zum Sesquioxyd = 24 Sauerstoff fortzuschreiten scheint, unterwarf Vf. das krystallisirte Kalium-Titanfluorid ähnlichen Versuchen.

Dieses sehr ausgezeichnete Salz, welches Berzelius zuerst untersucht hat (Pogg. Ann. 4. 1.), und dessen Isomorphie mit den analogen Silicium-, Zirkonium- und Zinnsalzen Marignac nachwies, gehört zu den wenigen krystallisirten löslichen Titanverbindungen. Es enthält 1 Mol. Wasser, welches beim Erwärmen entweicht. Sein Gehalt an Titan ist = 18,60 resp. 19,36 p. c.

Es wurde in Wasser aufgelöst und diese Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure und Zink theils in der Kälte behandelt, theils erwärmt, selbst gekocht. Dadurch färbt sich die Flüssigkeit grün. Durch übermangansaures Kali wurde sodann der verlorene Sauerstoff restituirt. Zuvor war der Gehalt an Titan durch Analyse ermittelt und für die eine Reihe von Proben = 19,07, für eine zweite = 18,51 gefunden worden.

Danach enthält das in der grünen Auflösung befindliche Oxyd auf 48 Titan an Sauerstoff:

25,93 — 25,77 — 26,30 — 26,23 — 26,61 — 25,33 — 25,62 — 25,10 — 25,04 — 24,58;

im Mittel 25,57.

Da diese Zahlen sich dem Werthe von 24 noch mehr nähern, als die vorigen, und es offenbar nicht zu vermeiden ist, dass die Titanlösung durch Berührung mit der Luft sich zu oxydiren beginnt, so glaubt Vf., dass alle diese Reductionsversuche auf 48 Ti und 24 Sauerstoff, d. h. das Sesquioxyd Ti_2O_3 führen, welches, wie wir sahen, in der violetten Auflösung des Titans enthalten ist.

Diese letztere liefert mit Ammoniak einen blauschwarzen Niederschlag, welcher aber sofort unter starker Entwicklung von Wasserstoff weiss wird.

Wenn man zur Bestimmung der relativen Mengen von Titansäure und Tantalsäure oder von jener und Zirkonsäure sich der Reductionsmethode bedient, so wird man, wie aus dem Angeführten folgt, jedenfalls zu wenig Titan erhalten, falls man aus dem Sauerstoff Ti_2O_3, d. h. für 1 Thl. jenes 6 Thle. Titan = 10 Titansäure berechnet. Hat man beide Elemente in Form von Kaliumdoppelfluoriden vor sich, so kommt man der Wahrheit viel näher, wenn man für jeden Thl. Sauerstoff 7,5 Titan = 12,5 Titansäure in Rechnung bringt. (Berl. Monatsber. 1874. 490.)

Kleine Mittheilungen.

Einwirkung von Reagentien auf Farbstoffe, von Bibanow. Vf. stellte sich mit Farbstoffen aus zuverlässiger Quelle die Proben — ausser den in der nachfolgenden letzten Tabelle erwähnten, mit Phosphin und Cyanin gefärbten, die in fertigem Zustande erhalten wurden — nach den üblichen Methoden selbst her. Die Seide wurde ungebeizt gefärbt, nur für Jodgrün wurde mit Tannin gebeizt, für Wolle wurde ebenfalls keine Beize angewendet, nur die Proben für Jodgrün u. Dimethylanilingrün wurden zuerst einige Zeit lang in eine Lösung von Natriumhyposulphit unter Zusatz von Schwefelsäure gebracht. Die Baumwolle wurde auf zwei verschiedene Weisen gebeizt, der eine Theil mit Albumin, der andere mit Tannin, nur für das Färben mit Diphenylaminblau und Methyldiphenylaminblau wurde keine Beize benutzt.

Die angewendeten Reagentien waren folgende: Essigsäure von 8° B., Salzsäure von 21° B., Salpeters. von 30° B., Chroms. in 20 Thln. Wasser gelöst, Natronlauge von 12° B., gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit, Schwefelnatrium (NaSH) in 10 Thln. Wasser gelöst, Chlorzinn ($SnCl_2$) in 10 Thln. Wasser gelöst, Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) in 10 Thln. Wasser gelöst, Chlorkalk in 10 Thln. Wasser gelöst.

Bei Ausführung der Versuche wurden die Proben tropfenweise mittels eines Glasstäbchens mit den Reagentien benetzt.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet ein Strich (—), dass das angewendete Reagens keine Aenderung in der Farbe bewirkt hat; ist über das Verhalten nach dem Auswaschen mit Wasser nichts angegeben, so bedeutet dies, dass dabei keine Veränderung eingetreten ist.

Safranin.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Mässig intensiv schön carmoisin	Intensiv carmoisin	Intensiv carmoisin	Mässig intensiv schön carmoisin
Reagens				
Essigsäure	Lebhafter, nach dem Auswaschen ursprüngl. Nüance	Wie Baumwolle mit Albumin	—	—
Salzsäure	Blau, nach dem Auswaschen wieder roth	Desgl.	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	desgl.	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun	Gelblichbraun	Gelblichbraun	Gelblichbraun
Aetznatron	—	—	—	—
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Gelblichroth, nach d. Auswaschen ursprüngl. Nüance	Gelblichbraun	—	—
Chlorzinn	Gelblich, nach dem Ausw. blassroth	—	—	—
Eisenchlorid	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen wieder roth	Schwärzlichbraun	—	—
Chlorkalk	Braun, grau, gelb, schliesslich entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	—	Entfärbt sich allmälig

Magdalaroth (von Durand u. Huguenin in Basel).

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Schön rosaroth	Rosa m. schwach. Stich in Violet	Rosa m. schwach. Stich in Violet	Schön rosaroth
Reagens				
Essigsäure	—	—	—	Lebhafter, nach d. Auswaschen ursprüngl. Nüance Lebhafter
Salzsäure	—	—	—	
Salpetersäure	Grau, gelblichgrau, gelbl., nach dem Auswaschen gelblichroth	Wie Baumwolle m. Albumin	Grau, dann gelbl., nach dem Ausw. gelb	—
Chromsäure	Gelb, nach dem Ausw. blassgelb	Desgl.	Gelb	Gelb
Aetznatron	—	—	—	—
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	—	—	—	—
Chlorzinn	—	—	—	—
Eisenchlorid	Braun	Schwarz	—	—
Chlorkalk	Entfärbt sich sehr rasch und vollständig	Entfärbt sich sehr rasch u. vollständ.	Entfärbt sich allmälig vollständig	Entfärbt sich allmälig

Die beiden Baumwollproben waren in alkoholischen Lösungen von Magdalaroth gefärbt.

Hofmann's Violet (Trimethyl-Rosanilin).

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Sehr schön blauviolet	Schön bläulich violet	Bläulich-violet	Dahlia-blau-violet
Reagens				
Essigsäure	Blau, nach dem Ausw. ursprüngliche Nüance	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salzsäure	Hellgelb, am Rande blau u. grün, nach dem Ausw. grün, blau, endlich violet	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Ausw. grün. blau, endlich violet	Desgl.	Hellgelb	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen blasser	Desgl.	Braun	Braun
Aetznatron	Allmälig zu schmutziggrau entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Ausw. hellgrau	Braun, nach dem Auswaschen ursprüngl. Nüance	Violet wird stärker röthl., nach dem A. ursprüngl. Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Allmälig zu hellgrau entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt	Allmälig entfärbt	Langsam u unvollständig entf., nach d. A. wieder violet
Chlorzinn	Blau, nach dem Auswaschen hellviolet	Grünlichblau, nach dem Ausw. blau	Blau	Blau, nach d. Auswaschen violet
Eisenchlorid	Blau, nach dem Ausw. ursprüngl. Nüance	Bläulichgrün, nach d. Ausw. schwarz	—	Desgl.
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Wie Baumwolle m. Albumin	Sehr langsam zu hellgrau entfärbt	Wie Wolle

Methylviolet mit Jodmethyl (von Poirrier).

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Sehr schönes Blauviolet	Sehr schönes Blauviolet	Schönes Violet	Schönes Braunviolet
Reagens				
Essigsäure	—	—	—	—
Salzsäure	Hellgelb, am Rand grün u. blau, nach dem Ausw. blaugrün, dann violet	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Ausw. grün, blau u. endlich violet	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Chromsäure	Gelblich, nach dem Auswaschen schwarzgelb	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Aetznatron	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Auswaschen röthl violet	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Ausw. die ursprüngl. Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Ziemlich rasch zu hellgrau entfärbt	Wie Baumwolle mit Albumin	Allmälig entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Auswaschen wieder violet
Chlorzinn	Blau, nach wiederholtem Auswaschen wieder violet	Blau	Blau	Blau
Eisenchlorid	Grün, nach dem Ausw. die ursprüngl. Nüance	Schwarz	Grünlichgrau, nach dem Ausw. die ursprüngl. Nüance	Blau, nach dem Auswaschen die ursprüngl. Nüance
Chlorkalk	Rasch u. vollständig entfärbt	Rasch u. vollständ. entfärbt	Sehr langsam aber vollständ. entfärbt	Allmälig entfärbt

Dimethylanilin-Violet (von Poirier).

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Schön violetblau	Schön vio etblau	Violet m. schwach. Stiche in Grau	Sehr schönes Blauviolet
Reagens				
Essigsäure	—	—	—	—
Salzsäure	Hellgelb, am Rand grün u. blau, nach dem Ausw. erst grün, blau, dann violet	Wie Baumwolle m. Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Hellgelb, nach dem Ausw. grün, blau, endlich violet	Desgl.	Hellgelb	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelblichbraun	Braun
Aetznatron	Zu hellbraun entfärbt, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Auswaschen hellviolet	Braun, nach dem Auswaschen wieder violet	Allmälig zu hellem Graulichviolet entfärbt, nach dem Auswaschen die ursprüngl. Nüance
Ammoniak	—	—	—	—
Schwefelnatrium	Rasch zu hellgrau entfärbt	Rasch zu hellgrau entfärbt	Allmälig entfärbt	Allmälig zu hellgrau entfärbt, nach dem Ausw. die ursprüngl. Nüance
Chlorzinn	Blau	Blau	Blau, nach dem Ausw. d. ursprüngl. Nüance	Wie Wolle
Eisenchlorid	Grünlichblau, nach dem Auswaschen die ursprüngl. Nüance	Grünlichb au, nach dem Auswaschen schwarz	Grau, nach dem Auswaschen die ursprüngl. Nüance	Grünlichblau, nach d. Ausw. die ursprüngl. Nüance
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Ziemlich rasch u. vollständig entfärbt	Langsam aber vol ständig entfärbt	Wie Wolle

Jodgrün.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Sehr schön grün	Grün, m. schwach. Stiche in Bläul.-grau	Etwas bläuliches Grün	Schönes reines Grün
Reagens				
Essigsäure	Bläulichgrün	Bläulichgrün	—	Bläulichgrün, nach dem Ausw. die ursprüngliche Nüance
Salzsäure	Gelb, nach dem Ausw. wieder grün	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Gelb	Gelb

(Schluss folgt.)

Technische Notizen.

Das rothe Sandelholz. Zu denjenigen Farbmaterialien, welche trotz ihrer Billigkeit dennoch wenig in der Färberei angewendet werden, gehört das Sandelholz. Die Ursache hiervon liegt theils in der eigenthümlichen Beschaffenheit des in demselben enthaltenen rothen Farbstoffs; vorzugsweise aber darin, dass das Sandelholz ausser diesem rothen auch noch einen braunen Farbstoff besitzt, welcher vollkommen beseitigt werden muss, wenn man ein reines Roth mit Sandelholz erzielen will, welche Beseitigung aber bisher mit vielen Schwierigkeiten verbunden war. Man hat über diesen Gegenstand schon manche Versuche angestellt, die zu dem Verfahren führten, mittels dessen man mit dem Sandelholz sehr schöne und dauerhafte Farben erzielen kann, denn nach diesen Versuchen enthält das Sandelholz ausser der Holzfaser und unorganischen Stoffen noch folgende Bestandtheile:

1. einen in kaltem Wasser wenig, in heissem aber leicht löslichen, braun gefärbten, bitter und schwach aromatisch schmeckenden Extractstoff;

2. einen rothen, im Wasser völlig unlöslichen, in Weingeist, concentrirter kochender Essigsäure, ätzenden Alkalien und heissen Lösungen kohlensaurer Alkalien dagegen leicht löslichen Farbstoff (die Chemiker nennen ihn Santalin), der seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften gemäss, alle Merkmale eines Harzes an sich trägt, und in feuchtem Zustande mit der atmosphärischen Luft in Berührung, nur durch Sauerstoffanziehung in einen braunen, harzigen Farbstoff und in oxydirtes Santalin, das der kürzeren Bezeichnung wegen Santalidin genannt, übergeht, welche Umwandlung namentlich bei gleichzeitiger Einwirkung von ätzenden und kohlensauren Alkalien rasch vor sich geht;

3. den durch die oben bekannte Zersetzung des rothen Farbstoffs entstandenen braunen, harzigen Farbstoff, das Santalidin, welches ebenso wie das Santalin in Wasser förmlich unlöslich ist, dagegen in den oben benannten Agentien sich noch leichter auflöst, als das Santalin

Die Erzeugung schöner lebhafter Farben mit dem Sandelholze ist nur dann möglich, wenn nicht nur der braune Extractstoff u. namentlich der braune harzartige Farbstoff, das Santalidin, vollends entfernt, sondern auch die Bildung des letzteren und folglich die Zersetzung des Santalins auf jegliche Weise verhindert wird.

Verschiedene Wege sind daher eingeschlagen, um diesen Zweck zu erreichen, unter denen besonders noch die Methode, das mit Wasser erschöpfte Sandelholz mit Weingeist zu behandeln und die erhaltene Tinctur zum Färben zu verwenden, die auch unter den bisher bekannten als die zweckmässigste erscheinen dürfte. Allein abgesehen von der Kostspieligkeit des hierzu nothwendigen starken Weingeistes, ist diese Methode um so weniger eine lucrative zu nennen, als der Farbstoff nur dann fest haftet, wenn die zu färbenden Gegenstände mit der heissen Lösung des Santalins in Berührung kommen und der Weingeist um so flüchtiger ist, sein Verlust daher auch um so grösser wird, einer je höheren Temperatur derselbe ausgesetzt wird.

Das jetzt meist eingeschlagene Verfahren besteht in Folgendem:

Das mit kochendem Wasser erschöpfte Sandelholzpulver wird mit einer filtrirten Auflösung von Chlorkalk übergossen und so lange damit kalt behandelt, als letzterer sich noch färbt. Löst eine neue Partie Chlorkalklösung nichts mehr aus dem Sandelholze auf, so ist die Behandlung beendigt, wobei aber jeder, auch der geringste Zusatz einer Säure zu vermeiden ist, worauf das präparirte Sandelholz sehr sorgfältig mit reinem kalten Wasser ausgewaschen wird. Hierauf wird zur Bereitung der Flotte geschritten, indem man eine der angewendeten Quantität Sandelholz entsprechende Portion Soda in heissem Wasser auflöst und in diese heisse, aber nicht kochende Lösung das präparirte Sandelholz in reine Leinwandbeutel bringt, worauf man den die Flotte enthaltenden Kessel mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt. Jedes Umrühren ist indess zu vermeiden und zugleich das unter dem Kessel befindliche Feuer in der Art zu unterhalten, dass die Flotte heiss bleibt, aber nicht ins Kochen geräth. Zeigt nun die Flotte die gewünschte sattrothe, in's Violette spielende Färbung, so ist selbige zum Ausfärben tauglich, welches Letztere im Allgemeinen dadurch ausgeführt wird, dass man die mit sauren Beizen angebeizten Gegenstände von Wolle, Leinen und Baumwolle in diese Flotte bringt und so lange darin behandelt, bis sie die gewünschte Farbe erhalten, worauf sie abermals in einer sauren Flotte behandelt werden müssen.

Auf diese Weise erlangt man schöne lebhafte und auch dauerhafte Farben aus dem Sandel, die den aus Krapp erzeugten an die Seite gestellt werden können.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 45. **Chemisches** 11. November 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die chemischen Functionen des GLOVER-Thurmes der Schwefelsäurefabriken, von FR. VORSTER. (Schluss folgt.) — Kleine Mittheilungen. — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

E. Scheitz, Ueber eine Bildung von *schwefligsaurem Ammoniak.* Vor längerer Zeit war Vf. in einer chem. Fabrik thätig, welche u. A. auch die unbrauchbar gewordenen Laming'schen Massen aus Gasanstalten zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak etc. verarbeitete. Die Massen enthielten ausser schwefelsaurem Ammoniak noch namhafte Mengen von Rhodanammonium, Schwefel und wenig Ferrocyan; dieselben wurden nicht sofort, wenn sie von den betreffenden Gasanstalten geliefert wurden, verarbeitet, sondern lagen häufig längere Zeit im Freien. Bei dieser Gelegenheit wurde die Beobachtung gemacht, dass sich die Masse erhitzte und sogar ins Glühen gerieth; hierbei wurden weisse Dämpfe ausgestossen, welche bei Darüberhalten eines geräumigen Becherglases in demselben condensirt werden konnten. Das erhaltene Sublimat war weiss, krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich; mit Natronlauge übergossen entwickelte sich Ammoniak, und auf Zusatz von Säuren schweflige Säure. Durch Titriren mit Jodlösung wurde der Gehalt an schwefliger Säure auf 52 p. c. festgestellt (ber. 55 p. c. SO_2). Beim Stehen des Salzes an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur entwich SO_4 und auch etwas H_3N, so dass nach einigen Tagen die Verbindung nur noch 44 p. c. SO_2 enthielt. Vf. glaubt die Entstehung dieses schwefligsauren Ammoniaks aus dem Rhodanammonium durch Oxydation und Wasseraufnahme erklären zu können nach folgender Gleichung:

$$H_4NCNS + 2H_2O + 3O = (H_4N)_2O,SO_2 + CO_2.$$

Oder, da bekanntlich Rhodankalium beim Erhitzen an der Luft schwefels. Kali hinterlässt, wird in diesem Falle, durch die Anwesenheit von Schwefel und die reducirende Wirkung der auftretenden schwefligen Säure, nur schwefligs. Ammoniak gebildet. Was die Ursache der Selbstentzündung der Masse betrifft, so ist dieselbe wohl darin zu suchen, dass das zur Laming'schen Masse verwendete Eisenoxydhydrat — Raseneisenstein — durch das Leuchtgas zu pyrophorischem metallischen Eisen reducirt wurde, welches sich dann bei dem Austrocknen an der Luft wieder unter Erhitzen oxydirte. (Arch. Pharm. [3] **5.** 332.)

Millot, Ueber die *Phosphate des Eisen- u. Aluminiumoxydes.* Vf. hat drei Phosphate dieser Basen erhalten, welche nach den Formeln PO_5,M_2O_3,nHO, — $3PO_5,2M_2O_3,nHO$, — $2PO_5,M_2O_3,nHO$ zusammengesetzt sind. (Bull. Soc. Chim. Par. [N.S.] **22.** 242.)

4. Organische Chemie.

Chr. Rump, Neue Studien über das *Chloroform.* (Arch. Pharm. [3] **5.** 313.)

C. Jehn, *Färbung des Chloralhydrates durch Pfefferminzöl.* (Arch. Pharm. [3] **5.** 326.)

E. Hardy, Einwirkung von *Brom auf Alkohol.* Die Einwirkung von Brom auf Alkohol ist schon vor langer Zeit studirt worden. LOEWIG erkannte bereits im Jahre 1832, dass das Bromal eines der Reactionsproducte sei; er stellte es dar, indem er 1 Thl. Alkohol allmälig mit 3—4 Thln. Brom versetzte, durch Eis abkühlte, das Gemisch 14 Tage sich selbst überliess, $^3/_4$ davon abdestillirte, den Rückstand mit Wasser versetzte und das dabei aus-

krystallisirende Bromalhydrat sammelte. Statt dieser etwas umständlichen und wenig vortheilhaften Methode empfahl Schaeffer eine andere, indem er Bromdämpfe in eine relativ geringe Menge Alkohol einleitete, wobei sich Aethylbromür, Bromwasserstoffs., etwas Essigäther, Bromal, Bromoform, Kohlenstofftetrabromür und ausserdem noch eine Substanz bildete, die sich mit Wasser in Dibromessigsäure umwandelte. Beide Verfahren führen, wie man sieht, zur Entstehung einer grossen Menge von Nebenproducten. Man kommt leichter zum Ziele, indem man Brom und Alkohol in entsprechenden Mengen und unter fortwährender Abkühlung mit einander mischt, in einen Ballon einschliesst und einige Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Kolbens entweicht kein Gas und die vollkommen farblose Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, welche man leicht mit Hülfe eines Scheidetrichters trennen kann. Die obere Schicht enthält Bromwasserstoffsäure in wässeriger Lösung, die untere Aethylbromür und Bromal theils frei, theils an Alkohol gebunden (Bromalalkoholat). Vf. giebt für diese Reaction folgende Gleichung:

$$3(C_2H_6O) + 8Br = \underbrace{C_2H_5Br}_{\text{Aethylbromür.}} + \underbrace{C_2HBr_3O.C_2H_6O}_{\text{Bromalalkoholat.}} + 4HBr + H_2O$$

$$2(C_2H_6O) + 8Br = \underbrace{C_2H_5Br}_{\text{Aethylbromür}} + \underbrace{C_2HBr_3O}_{\text{Bromal.}} + 4HBr + H_2O$$

Diese Substanzen werden durch Destillation getrennt. Eine analoge Reaction tritt ein, wenn man statt des Aethylalkoholes höhere homologe Alkohole anwendet.

Propylalkohol, mit Brom auf 100° in geschlossenen Röhren erhitzt, theilt sich ebenfalls in zwei Schichten. Die eine besteht aus einer wässerigen Lösung von Bromwasserstoffs., die andere aus Propylbromür und *Propylbromal-Propylalkoholat*:

$$3(C_3H_8O) + 8Br = \underbrace{C_3H_7Br}_{\text{Propylbromür.}} + \underbrace{C_3H_3O,C_3H_3Br_3O}_{\text{Propylbromal-Propylalkoholat.}} + 4HBr + H_2O$$

Das Propylbromal-Propylalkoholat ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, deren Analyse zu der Formel $C_3H_3O.C_3H_3Br_3O$ führte. — *Butylalkohol*, in ähnlicher Weise mit Brom behandelt, giebt ein ähnliches Resultat. Man erhält zwei Schichten: eine wässerige Lösung von Bromwasserstoffsäure, Butylbromür, Butylbromal-Butylalkoholat und einen nicht flüchtigen Rückstand, welcher bei höherer Temperatur verkohlt. — *Amylalkohol* giebt unter gleichen Umständen eine wässerige Lösung von Bromwasserstoffsäure u. eine dichtere Flüssigkeit, welche aus Amylbromür, das sich durch Destillation trennen lässt, und einer Flüssigkeit besteht, die sich durch Abkühlung abscheidet, sobald ein Theil des Aethers abdestillirt ist. Diese giebt mit Schwefelsäure gemischt und bei vermindertem Drucke destillirt, ein wenig gefärbtes Product, welches bei der Analyse 51,4 Brom ergab. Diese Brommenge hält die Mitte zwischen 58,3 und 48,0, welche Zahlen Verbindungen entsprechen von 1 Mol. Bromal mit 1, resp. 2 Mol. Amylalkohol. (C. r. **79**. 806.)

R. Engel, Ueber die Darstellung von *Oxaminsäure* durch *Oxydation des Glykokolls*. Die Formeln des Glykokolls, $\frac{CH_2NH_2}{COOH}$ und der Oxaminsäure, $\frac{CONH_2}{COOH}$, unterscheiden sich nur durch Substitution von 1 Atom Sauerstoff für 2 Atom Wasserstoff oder umgekehrt. Es erschien dem Vf. daher wahrscheinlich, dass die eine dieser Substanzen in die andere umzuwandeln sei. Er versuchte zuerst die Einwirkung oxydirender Körper auf das Glykokoll, und in der That wurde seine Vermuthung bestätigt. Glykokoll in wässriger Lösung wurde mit dem doppelten Gewichte übermangans. Kalis behandelt, welches man in geringen Mengen zusetzte, um eine allzustarke Erhitzung zu vermeiden. Nach Beendigung der Reaction wurde die filtrirte Flüssigkeit analysirt. Sie bestand aus kohlens. und oxals. Kali und reichlichen Mengen oxamins. Kali, welches sich leicht durch seine beim Sieden eintretende Umwandlung in oxals. Kali charakterisiren lässt. Besonders leicht erfolgt diese Umwandlung bei Gegenwart einer kleinen Menge kaustischen Kalis, in welchem Falle sich zu gleicher Zeit Ammoniak entwickelt. Um die Gegenwart der Oxaminsäure nachzuweisen, mussten zuerst die Kohlensäure und Oxalsäure entfernt werden, was durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Chlorcalcium geschah. Nach 24stündiger Ruhe wurde der Niederschlag abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit nach Zusatz von Kalilauge erhitzt, wobei Ammoniak entwich, während zu gleicher Zeit aus dem vorher hinzugefügten geringen Ueberschusse von Chlorcalcium ein weisser Niederschlag von oxals. Kalk entstand. Auch in isolirtem Zustande konnte die Oxaminsäure gewonnen werden, indem man nach der Entfernung der Kohlensäure und der Oxalsäure die obige Lösung mit basisch essigs. Blei versetzte und den Niederschlag nach den Filtriren und Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzte. Die hierdurch erhaltene Flüssigkeit gab beim Eindampfen im Vacuum Oxaminsäure, welche in verdünnter Lösung Chlorcalcium nicht fällte, aber beim Sieden, wie

oben erwähnt, in saures oxals. Ammoniak überging. Ammoniak giebt mit einer sehr conc. Lösung von Oxaminsäure einen krystallinischen, in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag von oxamins. Ammoniak. Die Umwandlung des Glykokolls in Oxaminsäure unter dem oxyidrenden Einflusse des übermangans. Kalis veranlasst den Vf. zu der Annahme, dass das im Organismus durch Spaltung der Gallensäuren entstehende Glykokoll im Blute oxydirt und in Oxaminsäure umgewandelt werde, welche, wie die Mehrzahl der Aminsäuren, durch Aufnahme von Wasser dann in Oxalsäure übergehe. Das Glykokoll würde demnach aus dem Organismus in Form von Oxalsäure eliminirt und bildete eine fortdauernde Quelle für die Entstehung dieser Säure. Vf. wird sich mit diesem Gegenstande noch näher beschäftigen. Horsford hat sich ebenfalls mit der Einwirkung oxydirender Körper auf das Glykokoll beschäftigt. Er hat die Entstehung der Oxaminsäure nicht beobachtet und giebt an, eine Säure gefunden zu haben, der er die Formel $C_3H_6O_7$ ertheilt. Laurent und Gerhardt haben schon dagegen bemerkt, dass die Entstehung eines solchen Körpers durch Oxydation von Glykokoll wenig wahrscheinlich sei. Sie haben die Meinung ausgesprochen, dass die von Horsford erhaltene Säure Glykolsäure sei. Vf. macht indess auf die Angabe Horsford's aufmerksam, dass das Kalksalz dieser Säure selbst in siedendem Wasser unlöslich sei, was für den glykols. Kalk nicht gilt. Dieses Salz wurde erhalten, indem H. die Lösung der Oxydationsproducte des Glykokolls mit Chlorcalcium versetzte. Vf. hat aber bereits oben erwähnt, dass hierbei ein Niederschlag von kohlens. und oxals. Kalk entsteht. Ausser der Kohlensäure, Oxalsäure und Oxaminsäure finden sich übrigens unter den Oxydationsproducten des Glykokolls noch andere Producte, welche durch Oxydation der Oxaminsäure selbst entstehen. Vf. gedenkt in einer nächsten Mittheilung hierauf zurückkommen. (C. r. **79**. 808).

Arm. Gautier, Ueber ein neues *Isomeres des Traubenzuckers*. Man kennt bis jetzt eine grosse Anzahl von Isomeren des Traubenzuckers oder der Saccharose, nämlich Lactose, Melitose, Melezitose, Trehalose, Parasaccharose und die Gummiarten. Vf. hat durch Wasserstoffentziehung der Dextroglykose eine neue Verbindung erhalten, welche, wie alle genannten, die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ hat. Es ist sonach ein Anhydrid entstanden durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle Glykose unter Austritt von H_2O. Man erhält diese Verbindung, wenn man sehr vorsichtig gasförmige Chlorwasserstoffsäure auf Glykose einwirken lässt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 145.)

Ph. Barbier, Einwirkung der *Wärme auf Diphenylmethan und Phenyltoluol*, sowie über die *Reductionsproducte des Benzophenons*. In einer früheren Mittheilung (C. Bl. 1873. 612) hat Vf. gezeigt, dass dem *Fluoren* die Formel $C_{26}H_{10}$ zukommt; zugleich hat er einige Derivate desselben beschrieben. Er wird hierauf später zurückkommen. Für jetzt theilt er die Resultate von Versuchen mit, die er angestellt hat, um zur Synthese des Fluorens zu gelangen. Zunächst liess sich annehmen, dass dieser Zweck durch Entziehung von 2 H aus Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{26}H_{12}$ erreicht werden könne. Es giebt nun mehrere Kohlenwasserstoffe von dieser Formel: zunächst das *Diphenylmethan* von Zincke, $C_{13}H_{14}.C_3H_2(C_{12}H_6)$, und dann das *Phenyltoluol*, welches man schreiben kann $C_3H_3.C_{12}H_4(C_{12}H_6)$; letzteres hat Vf. durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Bromtoluol gewonnen. Da nun 2 Bromtoluole existiren, so müssen auch mindestens 2 Phenyltoluole möglich sein. Es wurde dem entsprechend die Wasserstoff entziehende Wirkung der Wärme auf Diphenylmethan und auf dasjenige der beiden Phenyltoluole untersucht, welches von dem flüssigen Bromtoluol derivirt. Ferner hat Vf. auch die Reductionsproducte des Benzophenons, $C_{26}H_{10}O_2$, in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Diphenylmethan, $C_{13}H_4.C_3H_2(C_{12}H_6)$, und Dibenzyl, $C_{12}H_4.C_3H_2$ ($C_3H_2C_{12}H_6$), besitzen, wie man sieht, eine analoge Structur. In dem Diphenylmethan sind die Phenylgruppen durch 1 Methylrest, im Dibenzyl durch 2 Methylreste verbunden. Man konnte deshalb annehmen, dass das Diphenylmethan sich unter dem Einflusse der Wärme ebenso wie sein höheres Homologe verhalten würde. Nun giebt das Dibenzyl $2C_{26}H_{14}=C_{26}H_{12}+2C_{14}H_8$, und hiernach müsste das Diphenylmethan: $2C_{26}H_{12}=C_{26}H_{10}+C_{11}H_8+C_{12}H_6$ geben. Der Versuch hat aber gezeigt, dass diese Voraussetzung hinfällig ist. Denn reines krystallisirtes Diphenylmethan ergab nach 5 Minuten langem Erhitzen in geschlossenen Röhren ein Product, welches aus einem festen und einem flüssigen Theile bestand. Der feste Theil ist leicht zu reinigendes Anthracen, der flüssige Theil besteht aus Benzol und Toluol, wobei jenes in grossem Ueberschusse ist. Die Gleichung, $2C_{26}H_{12}=C_{26}H_{10}+2C_{12}H_6+H_2$, repräsentirt die Hauptreaction. Es tritt sogleich eine secundäre Reaction ein, bei welcher der freigewordene Sauerstoff auf das überschüssige Diphenylmethan einwirkt und dasselbe wieder in die Kohlenwasserstoffe, aus denen es entstanden ist, umwandelt:

$$C_{26}H_{12}+H_2=C_{12}H_6+C_{14}H_8.$$

Es wurde keine Spur von Fluoren gefunden; das dabei entstehende Anthracen bildet braune Blättchen, was für die Gegenwart einer geringen Menge Phenanthren spricht. Phenyltoluol ist ein zwischen 258 und 268° siedender Kohlenwasserstoff von aromatischem, an Diphenyl erinnerndem Geruch und isomer mit dem vorhergehenden. Vf. hat es durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol darge-

stellt. Hierbei entsteht zu gleicher Zeit Diphenyl, von dem es sehr schwer ganz zu trennen ist. In derselben Weise wie Diphenylmethan behandelt giebt es Benzol und Toluol, aber kein Anthracen. Das Product der Dehydrogenation ist eine dicke bei 300° siedende Flüssigkeit, deren Untersuchung Vf. nicht weiter fortgesetzt hat. Feste krystallisirende Kohlenwasserstoffe, insbesondere Fluoren, entstehen hierbei nicht. Die Reduction des Benzophenons durch Zinkstaub wurde schon von Stoedel ausgeführt. Derselbe erhielt einen flüssigen Kohlenwasserstoff, den er als Diphenylmethan charakterisirte, obgleich er ihn nicht in krystallinischem Zustande gewinnen konnte. Vf. fügt dem Folgendes hinzu: Der durch Reduction entstehende Kohlenwasserstoff krystallisirt nicht in einer Kältemischung, selbst dann nicht, wenn man einen Krystall von Diphenylmethan hinzufügt. Mehrere Male über Natrium rectificirt besass er den Siedepunkt 269—270° (corr.) und gab bei der Analyse Zahlen, die nicht mit der Formel des Diphenylmethans übereinstimmten. Ferner unterscheidet er sich von letzterem sehr bestimmt dadurch, dass er, auf 500° in einem geschlossenen Gefässe erhitzt, weder Anthracen, noch Benzol, wohl aber eine kleine Menge Toluol giebt. Der complementäre pyrogene Kohlenwasserstoff ist eine dicke Flüssigkeit. Auch in diesem Falle bildet sich kein Fluoren. (C. r. **79**. 810).

J. Riban, Ueber das *Isoterebenthen* von chemischem und physikalischem Gesichtspunkte aus, und über ein festes Polymeres des Terpentinöles, das Tetraterebenthen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 250. 253; vgl. die früheren Mittheilungen des Vfs.).

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

DuBois-Reymond, Experimentalkritik der *Entladungshypothese über die Wirkung von Nerv und Muskel.* (Berl. Monatsber. 1874. 519).

G. Salomon, Der *Glykogengehalt der Leber* beim neugeborenen Kinde. (Med. C.-Bl. 1874. 738.)

Tarchanoff, Ueber die Bildung von *Gallenpigment aus Blutfarbstoff im Thierkörper.* (Med. C.-Bl. 1874. 761.)

Aug. Vogel, Ueber das *Gerinnen der Milch.* Die vor einiger Zeit von Schalbe mitgetheilte Beobachtung (C.-Bl. 1872. 342), dass Kuhmilch, welcher man auf 20 Grm. einen Tropfen Senföl zugesetzt hat, bei längerem Stehen nicht gerinnt, hat Veranlassung gegeben, über diesen Gegenstand einige Versuche auszuführen. Zunächst ist die Richtigkeit der Angabe vollkommen zu bestätigen. Frische Kuhmilch mit Senföl versetzt — in dem Verhältnisse von 20 Grm. Milch zu 1 Tropfen Senföl — hatte ihre ursprüngliche Dünnflüssigkeit auch nach mehreren Wochen vollständig bewahrt. Dass die mit Senföl versetzte Milch in Beziehung auf Gerinnen ein anderes Verhalten zeigt, als die Milch ohne diesen Zusatz, beruht wohl auf einer Verminderung der Milchsäurebildung bedingt durch den Einfluss des Senföles. Es schien daher von Interesse, das allmälige Auftreten der Milchsäure in frischer Milch im Vergleiche der mit Senföl versetzten Milch dem quantitativen Unterschiede nach zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurden am 15. Januar d. J. zwei gleiche Quantitäten frischer und mit Senföl im angegebenen Verhältnisse versetzter Kuhmilch in verschlossenen Gefässen nebeneinander aufgestellt, und am 26. Januar, dann am 10. Februar auf ihren Milchsäuregehalt in der Weise geprüft, dass man zu 50 C.-C. der herausgenommenen Milchsorten, nach einem Zusatze von etwas Lackmustinctur, welche sich hiebei röthlich oder violet färbte, aus einem graduirten Rohre Normalnatronlauge bis zum Eintritte der blauen Färbung zufliessen liess.

Die Mengen der entstandenen Milchsäure ergaben sich bei der Prüfung am 26. Januar und 10. Februar in den beiden Fällen wie folgt:

	A. Milch ohne Zusatz.	B. Milch mit Senfölzusatz.
	Milchsäure in Procenten.	
a. 26. Januar	1,44	0,01.
b. 10. Februar	1,50	0,22.

Hieraus wird ersichtlich, dass durch den Zusatz von Senföl zur Milch die Bildung der Milchsäure in den ersten 11 Tagen beinahe gänzlich gehindert, nach weiteren 14 Tagen deren Bildung im Vergleiche zu Milch ohne Senfölzusatz nahezu um das Siebenfache vermindert erscheint.

Bei den Titrirversuchen mit Normalnatronlauge stand die weisse Farbe der Milch der genauen Beobachtung der Farbenveränderung, wie solche wünschenswerth erscheinen musste, sehr hindernd im Wege. Bei den nächstfolgenden Versuchen, welche mit derselben Milch am 24. Februar und 10. März angestellt wurden, war daher das Verfahren in der Weise abgeändert, dass zwar gleichfalls 50 C.-C. Milch herausgenommen, aber mit 50 C.-C. destillirtem Wasser verdünnt und filtrirt worden waren. Hierbei ergab sich der wesentliche Unterschied, dass die Milch ohne Zusatz von Senföl ein ganz klares Filtrat

zeigte, indem die spontane Abscheidung der Molke vollständig eingetreten war, während dagegen die mit Senföl versetzte Milch als homogene Flüssigkeit noch ebenso wie ungeronnene Milch ablief.

	A. Milch ohne Zusatz.	B. Milch mit Senfölzusatz.
	Milchsäure in Procenten.	
a. 24. Februar	1,58	0,25.
b. 10. März	1,58	0,28.

Somit ergiebt sich das Verhältniss der Milchsäurebildung in der Milch ohne Zusatz im Vergleiche zur Milch, welche mit Senföl versetzt war, nahezu übereinstimmend mit den zu einer früheren Zeitperiode angestellten Beobachtungen.

Da nun, wie aus den bisher mitgetheilten Versuchen hervorgeht, das Senföl eine so entschiedene Wirkung auf die Säurebildung und somit auf das Gerinnen der damit versetzten Milch äussert, so lag es nahe, das Verhalten einiger anderer ätherischer Oele ebenfalls in dieser Hinsicht zu prüfen. Schon jene geringe Beimischung von Senföl theilt der Milch den charakteristischen Geruch und Geschmack des Senfes mit, so dass die damit versetzte Milch ganz und gar ungeniessbar erscheint; man wählte daher zu den folgenden Versuchen zwei ätherische Oele, welche im Geschmacke und Geruche nicht widrig auftreten, nämlich Bittermandelöl und Zimmtöl. Ebenso wie in den oben beschriebenen Versuchen wurde frische Kuhmilch in dem Verhältnisse von 20 Grm. Milch zu 1 Tropfen Oel mit Bittermandelöl und mit Zimmtöl versetzt. Die quantitative Milchsäurebestimmung ergab folgende Resultate:

		A. Milch ohne Zusatz.	B. Milch mit Bittermandelöl.	C. Milch mit Zimmtöl.
		Milchsäure in Procenten.		
I.	a. Nach 11 Tagen	1,44	1,22	1,14
	b. „ 14 „	1,50	1,32	1,18
II.	a. „ 24 „	1,58	1,44	1,22
	b. „ 38 „	1,58	1,44	1,28

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, dass zwar Bittermandelöl und Zimmtöl nicht ohne hindernden Einfluss auf die Milchsäurebildung sind, dass jedoch dieser Einfluss weit hinter jenem des Senföls zurückbleibt. Vielleicht darf man annehmen, dass ein sehr vermehrter Zusatz dieser beiden Oele eine dem Senföle nahekommende Wirkung hervorbringen dürfte; allein durch einen wesentlich grösseren Zusatz würde auch durch genannte Oele der Geschmack der Milch in der Art alterirt werden, dass von deren Gebrauche als Nahrungsmittel im gewöhnlichen Verkehre kaum mehr die Rede sein könnte.

Ganz oder nahezu ohne Wirkung auf die Gerinnbarkeit der Milch haben sich wenigstens bei so geringem Zusatze ergeben: Terpentinöl, Nelkenöl, Benzin, Carbolsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff. Auf Zusatz dieser Substanzen in dem oben angegebenen Mengenverhältnisse war die damit behandelte Milch am 4. Tage ebenso vollkommen geronnen, wie Milch ohne jeden Zusatz.

Die Thatsache, dass Kuhmilch, welcher man auf 20 Grm. einen Tropfen Senföl zugesetzt hat, bei längerem Stehen nicht gerinnt, wird in dem Berichte von dem Zusatze begleitet, dass das Caseïn der Milch in Albumin übergehe. „Bestätigt sich diese Beobachtung, so ist sie von ausserordentlicher Wichtigkeit, denn es wird hierdurch die Schwierigkeit der Beschaffung von Albumin gehoben werden und der Preis dieses so kostspieligen Materials beträchtlich sinken."

Was diese Voraussetzung — den Uebergang des Caseïns in Albumin — betrifft, so waren die bisher angestellten Versuche nicht im Stande, hierüber eine sichere Entscheidung zu geben. Wird in der That das Caseïn der Milch durch Behandeln mit Senföl in Albumin übergeführt, so muss vor Allem eine solche albuminhaltige Milch beim Kochen ohne Säurezusatz gerinnen. Das Gerinnen der senfölhaltigen Milch ist zwar bei einigen Versuchen eingetreten, in anderen unter ganz gleichen Verhältnissen ausgeführten Versuchen hat dagegen die Milch beim Erhitzen bis zum Kochen ihre ursprüngliche Dünnflüssigkeit nicht verändert. Es muss somit jene Annahme durch fernere Versuche dargethan werden. (N. Rep. Pharm. **23**. 505).

E. Scheer, Ueber die *Knollen von Flüggea japonica.* (Arch. Pharm. [3] **5**. 335).

Sarrazin, *Lupulin als Medicament.* (Arch. Pharm. [3] **5**. 338).

7. Analytische Chemie.

Lecoq de Boisbaudran, Versuch einer Theorie über die Bildung der *secundären Facetten an Krystallen.* (C. r. **79.** 866).

J. L. Smith, Eigenthümliches Zusammenvorkommen von Granat, Idocras und Datolith von Santa-Clara (Californien). (C. r. **79.** 813).

F. Fouqué, Mikroskopische Untersuchungen und Analysen eines *Bimssteines* vom Vesuv. (C. r. **79.** 869).

W. Early, Ueber die *Bestimmung von Eisenoxydul* in Silicaten. Die Methode, das Eisenoxydul in Silicaten nach Aufschliessung derselben durch kohlens. Kalinatron zu bestimmen, ist fehlerhaft, erstens weil während der Schmelzung jedenfalls eine Oxydation stattfindet und zweitens weil in dem Falle, wo Mangan in dem Minerale enthalten ist, jedenfalls Mangansäure entsteht, welche einen Theil des Eisenoxyduls oxydiren würde. Vf. verfährt folgendermaassen. In einem Platintiegel werden 2 Grm. des fein gepulverten Minerals mit 40 C.-C. Fluorwasserstoffsäure (von 20 p. c. HFl) übergossen, das Ganze bis nahe zum Siedepunkt erhitzt und zeitweilig mit einem Platindraht umgerührt, bis völlige Zersetzung eingetreten ist, was in der Regel schon nach wenigen Minuten der Fall ist. Darauf setzt man 10 C.-C. verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhitzt noch einige Minuten. Der Tiegel wird nun vorsichtig abgekühlt, der Inhalt mit ausgekochtem (luftfreien) Wasser verdünnt und dann das Eisenoxydul durch Titriren mit übermangans. Kali bestimmt. Vf. bemerkt hierbei, dass die Fluorwasserstoffsäure, wie man sie durch Destillation aus Bleigefässen gewinnt, immer etwas schweflige Säure enthält; man muss diese deshalb vor dem Gebrauche vorsichtig mit Chamäleon oxydiren. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass man nach dieser Methode immer beträchtlich mehr Eisenoxydul erhält, als nach der Schmelzungsmethode. In einem Falle wurden nach jener 5,73, nach dieser nur 1,3 p. c. Eisenoxydul erhalten. (Chem. N. **30.** 169).

E. Scheitz, Ueber eine Untersuchung von *Rothwein.* (Arch. Pharm. [3] **5.** 331).

8. Technische Chemie.

D. van Monckhoven, Ueber *Ferrotypie* oder Photographie auf Eisenplatten. Dieses Verfahren hat zum Zwecke, directe Collodionpositivs auf schwarzlackirten Eisenplatten herzustellen. Zur Bereitung des Collodions braucht man einen Jodeisenliqueur, der in folgender Weise bereitet wird. In eine reine Abdampfschale gibt man: Jod 50 Grm., feinen Eisendraht 100 Grm., Wasser 100 Grm. und erwärmt schwach. Die Flüssigkeit färbt sich allmälig braun, nach einer Stunde aber wird sie wieder klar, von etwas grünlicher Farbe. Nun nimmt man den Draht heraus, filtrirt die Flüssigkeit, versetzt sie mit ihrem gleichen Volumen von Eisessig, und darauf noch mit soviel Alkohol, dass das ganze Volumen 1 Liter beträgt. In einer Flasche mischt man Aether 54° 100 C.-C., Alkohol 90° 50 C.-C., Chloroform 1 C.-C., Jodeisenliqueur 5 C.-C., Jodcadmium 1 Grm., Collodionwolle 1½ Grm. Man schüttelt gut um, bis sich Alles gelöst hat, lässt einen Tag abstehen, und giesst das Collodion in kleine Flaschen ab. Das Collodion ist von blassrother Farbe; es ist äusserst empfindlich. Auf Glas ist es nicht zu verwenden, nur auf Eisenplatten.

Man reibt die Eisenplatte mit etwas feiner Baumwolle ab, giesst in gewöhnlicher Weise das Collodion auf, und taucht die Platte in's Silberbad. Dieses bereitet man in folgender Weise: Destillirtes Wasser 150 Grm., salpetersaures Silber 120 Grm., Alkohol 5 Grm., Aether 5 Grm. Man erwärmt ein wenig, damit sich das Silber löst. Dann setzt man im Dunkeln eine Auflösung von 1 Grm. Jodcadmium in 50 Grm. Wasser zu, schüttelt um, und nach einer Stunde setzt man destillirtes Wasser zu, bis das Volumen 2 Liter beträgt. Das Bad enthält also 6 p. c. Silber. Mit der Zeit färbt es sich gelb; dies schadet indessen nicht. Die Schönheit des Bildes hängt in hohem Grade von der richtigen Belichtungsdauer ab. Zu lange belichtete Bilder sind grau, matt; zu kurz belichtete hart, ohne Details, nur weiss und schwarz. Die Platten sind ganz bedeutend empfindlicher als Negativplatten. Dies kommt von dem Eisengehalte des Bades.

Der Entwickler ist so zusammengesetzt: Gesättigte Eisenvitriol-Lösung 1 Liter, Essigsäure 100 C.-C., Salpetersäure 5 C.-C., salpetersaure Silberlösung 20 C.-C. Nachdem man diese Substanzen in der obigen Reihenfolge zugesetzt hat, bringt man die Mischung zum Kochen, und lässt sie zwei Tage lang stehen. Ein ganz frisches Entwicklungsbad gibt nie so schöne Resultate wie ein schon gebrauchtes; aus diesem Grunde setzt Vf. die Salpetersäure und das salpetersaure Silber zu.

Sehr schöne metallische Weissen erhält man mit folgendem Bade: Man löst 10 Grm. Salpeter (chemisch rein) in 40 Grm. Wasser, sodann noch 2 Grm. salpetersaures Silber. Hierzu gibt man 1 Grm. Jodkalium, setzt die Mischung, in der sich gelbes Jodsilber niedergeschlagen, einige Secunden der Sonne aus und giesst dann das Ganze in ein Liter der mit Essigsäure versetzten gesättigten Eisenlösung. Man kocht die Flüssigkeit eben auf, lässt

sie kalt werden und einige Stunden stehen. Das Eisenbad hat man in einer Porcellanschale stehen. Man taucht die belichtete Platte hinein; sie darf nicht zu lange im Bade bleiben, weil sie sich verschleiern würde. Dann wäscht man gut ab und fixirt. Wer es vorzieht, den Entwickler aufzugiessen, verdünne ihn mit dreimal soviel Wasser. Das Eisenbad bleibt sehr lange brauchbar; es muss von Zeit zu Zeit filtrirt werden. Den weissen Niederschlag am Boden der Schale sammelt man auf dem Filter; es ist metallisches Silber.

Wenn nach längerem Gebrauch das Eisenbad die Bilder verschleiert, setzt man etwas Essigsäure hinzu. Häufig ist der Schleier nur oberflächlich, er lässt sich alsdann entfernen, indem man unter einem Wasserstrahle mit einem weichen Pinsel leicht über das Bild hinfährt. Man fixirt das Bild mit schwacher Cyankaliumlösung, wäscht es gut, und überzieht es nach dem Trocknen mit Schellackfirniss. Ein anderes Mittel, den Bildern ihren Schleier zu benehmen (auch zu lange belichtete Bilder dunkler zu machen) ist Jodwasser. Man löst 1 Grm. Jod in 4 Grm. Alkohol und giesst von dieser Lösung 1 Grm. in 100 Grm. Wasser, man schüttelt tüchtig und filtrirt. Nach dem Fixiren und Abwaschen wird diese Mischung auf die Platte gegossen, dann wird die Platte gut gewaschen, wieder mit Cyankaliumlösung übergossen, und nochmals abgewaschen. Ist die Wirkung nicht genügend, so wiederholt man das Verfahren. Man beachte, dass durch zu lange Einwirkung von Jodwasser und Cyankalium das ganze Bild von der Platte verschwinden kann.

Ueber die Bereitung eines kalt aufzutragenden Firnisses macht VAN MONCKHOVEN folgende Angaben: Fein pulverisirter Bernstein wird in einem eisernen Gefässe, welches durch einen eisernen Deckel fest verschlossen ist, allmälig auf 300° Cels. erhitzt. In der Mitte des Deckels muss eine kleine Oeffnung sein. Es entwickeln sich viele weisse Dämpfe, allmälig wird der Bernstein weich, er schmilzt und bläht sich auf. In diesem Augenblicke nimmt man das Gefäss vom Feuer und lässt es kalt werden. 8 bis 10 Theile dieses Bernsteins löst man in 100 Theilen Benzin oder Chloroform. Der Benzinfirniss ist aber vorzuziehen, denn er hält sich besser. Chloroformfirnisse reissen bei plötzlichen Temperaturveränderungen.

Hieran schliesst sich noch eine ältere Vorschrift zur Herstellung von Eisenbildern von J. WOTHLY. (Phot. Arch. **15**. 169.)

A. Kerpely, SIEMENS' Methode der *Schmiedeeisen- und Stahlerzeugung* direct aus Eisensteinen. (B.- und Hüttenm.-Ztg. **33**. 365.)

E. Grahn, Ueber die Regeneration der zum *Reinigen des Leuchtgases* dienenden Eisenoxydmasse mittelst des Dampfstrahl-Gebläses. (Pol. C.-Bl. **28**. 1177).

M. Faudel, Ueber die Darstellung von *Chromgelb* und *Chromorange zum Färben von Papierstoff*. Vf. hat Versuche angestellt, namentlich um den Grund des häufig auftretenden Farbenwechsels dieser Chromfarben zu ermitteln und Pigmente darzustellen, welche diesen Uebelstand nicht zeigen. Zunächst ergab sich, dass Chromschwefelgelb, auch noch so sorgfältig und nach den verschiedensten Methoden bereitet, sich kaum 24 Std. hielt, manchmal schon wenige Minuten nach dem Entstehen seine Nüance in eine weit dunklere umänderte, und zwar beruht diese Umänderung auf einer molecularen Umwandlung, auf einer Entziehung von Wasser, nicht auf einer Entziehung von Sauerstoff, etwa durch Reduction von Chromsäure. Im Grossen, wo man die Farbe wohl meist erst im Holländer bereitet, waltet ein so bedeutender Ueberfluss an Wasser vor, dass dieser wohl die Aenderung der Farbe, die ja auch in diesem Falle sofort von der Faser gebunden wird, manchmal verhüten kann. Will man aber ganz sicher gehen, so arbeite man nach einer Vorschrift von GENTELE, der einzigen, die der oben Genannte brauchbar fand. Man löse 10 Gewthle. Bleizucker (essigs. Blei) in etwa 10 Thln. heissem Wasser und verdünne, wenn die Lösung erfolgt, mit weiteren 10 Thln. kaltem Wasser. Ebenso löse man 2 Thle. doppelt chromsaures Kali in 10 Thln. heissem Wasser, füge 1 bis 2 Thle. conc. engl. Schwefels. von 60° B. hinzu u. verdünne gleichfalls mit 10 Thln. kaltem Wasser. Sind beide Lösungen erkaltet (und das Erkalten ist Hauptbedingung), so giesse man unter fleissigem Umrühren die zweite in die erste. Es bildet sich dabei ein hellgelber Niederschlag von prächtiger Farbenschönheit, der nur durch Anwendung von wasserentziehenden Substanzen, wie Chlorcalcium oder Chlorzink, den Ton wechselt. Selbst nicht zu starkes Erwärmen verändert nicht mehr die Farbe und beim Erkalten geht eine etwa stattgehabte Veränderung wieder zurück. Die bei diesem Processe bleibende freie Säure ist von durchaus unschädlichem Einflusse auf die Fabrication des Papieres und kann überdies von der am Boden des Gefässes lagernden Farbe durch einen Heber abgezogen und durch frisches Wasser ersetzt werden. Einen Zusatz von Chlorkalklösung zur fertigen Farbe, wie ihn C. F. DAHLHEIM vorschlägt, hält Vf. nicht für rathsam, da er einerseits gänzlich unnöthig ist, weil eine Reduction der Chromsäure, die dadurch verhindert werden sollte, nicht stattfindet, aber sehr leicht das, was vermieden werden soll, hervorgebracht werden kann, nämlich, dass er die Nüance missfarbig macht.

Ebenso haltbar und leicht zu verwenden wie das eben beschriebene Hellgelb, ist ein Gelb mit einem bedeutenden Stich ins Orange. Diese Farbe wurde nach einem empirischen Recepte dargestellt und war so schwankend, dass selbst die einzelnen Riesse in der Farbe bedeutende Unterschiede zeigten. Schliesslich offenbarte sich der Alaun, sowie die wech-

selnde Temperatur, bei der gearbeitet wurde, als die Ursache dieses schwankenden Verhaltens. Ein Chromgelb mit starkem Stich ins Orange, das vollkommen widerstandsfähig gegen Alaun, Säure oder Hitze ist, stellt man sich leicht dar, indem man 10 Thle. Bleizucker in 10 Thln. heissem Wasser und ebenso in einem zweiten Gefässe 3,8 Thle. doppelt chroms. Kali in 10 Thln. heissem Wasser auflöst, dieser zweiten Lösung vorsichtig 3,6 Thle. krystallisirte Soda zufügt; wenn Alles sich gelöst hat, unter Umrühren die zweite Lösung in die erste giesst und das Ganze noch $^1/_2$ Stunde durchkochen lässt.

Diese beiden eben beschriebenen Farben zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus und es liessen sich, wenn man sie beide nach verschiedenen Verhältnissen mischte, wohl noch ganz hübsche Zwischenstufen in der Nüancirung herausfinden. Will man aber noch tiefer orange färben, so kommt man mit dem Umstande in Conflict, dass der zum Leimen des Papieres nöthige Alaun sich geradezu feindlich gegenüber den Orange-Chromfarben verhält. Bekanntlich bestehen dieselben aus wechselnden Mischungen von neutralem und basischem chromsauren Bleioxyde; die Säure des Alauns bemächtigt sich nun mit Vorliebe des überschüssigen Bleioxydes des basischen Salzes und verwandelt dasselbe ganz oder zum Theil in schwefels. und in neutrales chroms. Bleioxyd, deren Mischung naturgemäss weit heller ist, als die von wirklich basischem und neutralen Chromsäuresalze. Diesem Uebelstande bei der Anwendung von Chromorange abzuhelfen, ohne jedoch der Leimfestigkeit des Papieres zu schaden, wäre, falls er sich im Grossen bewährte, ein Vorschlag von T. Erfurt recht wohl im Stande, der beim Färben mit Chromorange Zinnsalz (Zinnchlorür) statt des üblichen Alaun angewendet wissen will. Zinnchlorür ist wenigstens ohne jeglichen Einfluss auf die Nüance der Farbe, und wenn es auch weit theurer ist als Alaun, so braucht man dafür, seines geringeren Aequivalentes wegen, nur etwa $^2/_3$ des Gewichtes der nöthigen schwefelsauren Thonerde.

Weniger empfehlenswerth erscheint aber die Methode der Herstellung von Chromorange und Chromroth mittels Bleizucker und Bleiglätte, wie sie Erfurt angiebt. Die Bleiglätte löst sich nämlich nur sehr langsam und schwierig in der Bleizuckerlösung und man ist nie recht sicher, wann und ob vollständige Lösung stattgefunden hat. Macht man aber die Bleizuckerlösung mit Natronlauge basisch u. fällt dann heiss mit neutralem chromsauren Kali, so erhält man auf schnelle und sichere Weise feurige und gut deckende Farben. Ein schönes Orange lässt sich damit erzielen, wenn man 10 Theile Bleizucker in 5 Thln. Wasser heiss löst und 13,5 Thle. Natron von 11° B. oder 6 p. c. Natrongehalt, sowie hinterher eine Lösung von 2,3 Thln. doppelt chroms. Kali in 2 Thln. heissem Wasser und 8 Thln. Lauge zusetzt und gut durchkocht. Ein noch tieferes Orange erhält man durch Zusammengiessen und Kochen der Lösungen von erstens 10 Thln. Bleizucker, 5 Thln. Wasser und 18 Thln. Lauge, und zweitens von 1,9 Thln. doppelt chroms. Kali, 1,5 Thln. Wasser u. 6,6 Thln. Lauge. Ein prachtvolles Roth schliesslich resultirt aus erstens 10 Thln. Bleizucker, 5 Thln. Wasser und 24 Thln. Lauge, und zweitens aus 2,3 Thln. doppelt chroms. Kali, 2 Thln. Wasser und 8 Thln. Lauge. Hierbei ist immer Lauge von 11° B. gemeint Statt der Natronlauge kann man auch behufs Verwandelung des doppelt chroms. Kalis in neutrales ungefähr sein gleiches Gewicht von krystallisirter Soda vorsichtig zu der heissen rothen Lösung des Chromsalzes zusetzen, die dann unter heftigem Aufbrausen der entweichenden Kohlensäure ihre Farbe in eine gelbe umwandelt.

Bei allen diesen Farben lässt sich ganz vortrefflich statt des Bleizuckers das salpeters. Bleioxyd anwenden. Nicht allein ist dessen Preis niedriger als der des Bleizuckers und hat man beim Transporte kein Wasser zu bezahlen, wie bei jenem, der 3 Aeq. Wasser enthält, während dieses keins hat, sondern, da auch das Aequivalent des salpetersauren Bleies um 24 niedriger ist als das des Bleizuckers, so würde man auch um so viel weniger davon und statt 10 Thln. essigsauren Bleioxydes nur 8,7 Thle salpetersaures gebrauchen. Faudel hat 6 verschiedene Orange auch aus salpetersaurem Bleioxyde dargestellt und gefunden, dass die Farbentöne ebenso tief und schön, bei einigen sogar noch schöner als bei Bleizucker ausfielen. (Pol. Notizbl. **29**. 293.)

Ueber die chemischen Functionen des Glover-Thurmes der Schwefelsäurefabriken,

von

Fr. Vorster.

Es ist auffallend, dass die von der englischen chemischen Industrie der Neuzeit geschaffenen Processe verhältnissmässig wenig ihrem rein chemischen Charakter nach studirt worden sind, und doch ist es zu einem erfolgreichen Betriebe wünschenswerth, dass diese Lücken möglichst ausgefüllt werden. Im Folgenden hat Vf. versucht, einen Beitrag zur Kenntniss eines der wichtigsten Apparate der Schwefelsäurefabrication, des Glover-Thurmes, zu geben. Diese Arbeit, zu der er durch die Untersuchungen Kuhlmann's über die Wirkungen der schwefeligen Säure auf das Stickoxyd und die salpetrigen Dämpfe angeregt wurde, hat er in der grossen Sodafabrik von James Muspratt and Sons in Widnes (Lancashire) ausgeführt; die mitgetheilten Resultate beruhen durchaus auf Beobachtungen, welche an im Betriebe befindlichen Apparaten gemacht worden sind.

Der Denitrirungs- und Concentrationsthurm Glover's ist bekanntlich derjenige Apparat der Schwefelsäurefabriken, der zwischen Brennern und Kammern eingeschaltet:

1. die Concentration der sogen. Kammersäure durch die Hitze der aus den Schwefelkies- oder Schwefelbrennern abziehenden schwefligen Säure bewirkt;

2. die aus dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthurme ausfliessende nitrose Schwefelsäure denitrirt, d. h. dieselbe von den Stickstoffverbindungen befreit.

Die Einrichtung desselben, wie sie in etwa fünfzehn bis zwanzig Fabriken in Lancashire ausgeführt ist, wurde in Deutschland zuerst von Lunge (C.-Bl. 1871. 618; 1872. 89) beschrieben. Die heissen Schwefligsäuregase der Brenner begegnen einem herabfliessenden Strome von Kammer- und nitroser Säure. Die Hitze verdampft einen Theil des Wassers der Säure, während gleichzeitig die in der nitrosen Säure enthaltene salpetrige Säure theilweise zu Stickoxyd, dann aber auch zu Stickstoff reducirt wird, wie dies durch nachstehende Untersuchungen bewiesen wird. Die conc. und denitrirte Säure fliesst unten aus dem Thurme durch ein seitliches Rohr ab.

Um ein Bild der Wichtigkeit dieses Apparates zu geben, bemerkt Vf., dass derselbe in fast sämmtlichen grösseren Schwefelsäurefabriken Englands eingeführt ist u. bei Weitem die grösste Menge aller dort producirten Schwefelsäure concentrirt und denitrirt. Man schätzt die Verbrennung von Schwefelkies in England auf 800000 Tonnen (à 1000 Kilogrm.) jährlich. Nehmen wir an, dass auch nur die Hälfte dieses Quantums in Verbindung mit Glover-Thürmen verarbeitet wird, so entspricht dieses schon der Menge von 550 Mill. Kilogrm. H_2SO_4 (Schwefelsäurehydrat HO,SO_3) pro Jahr. Es ist deshalb unzweifelhaft von Werth für die Behandlung des Thurmes, die chemischen und physikalischen Functionen desselben zu kennen.

Die einschlägige Literatur ist sehr spärlich. Selbst die neuesten Werke über Schwefelsäurefabrication, so Schwarzenberg in Bolley's Technologie; Fr. Bode: „Beiträge zur Theorie u. Praxis der Schwefelsäurefabrication" (1872) bringen nichts über den Glover-Thurm.

Die Functionen des Glover-Thurmes können von zwei Gesichtspunkten aus betrachtet werden, bezüglich

I. der concentrirenden Thätigkeit und

II. der Denitrirung der nitrosen Säure des Gay-Lussac-Thurmes.

Beschäftigen wir uns zunächst mit der erstgenannten Function, so finden wir, dass dieselbe zwei Ursachen hat:

1. die Verdampfung des Wassers der eingeführten wasserhaltigen Säure;

2. die Bildung von Schwefelsäure im Thurme.

Von grosser Wichtigkeit ist ausserdem noch der Umstand, dass die durch die Hitze verdampfte oder mechanisch mit übergerissene Schwefelsäure durch Condensation in der Kammer wieder gewonnen wird.

In dem Kiesbrennersysteme, an welchem die Beobachtungen gemacht wurden, kamen täglich 8900 Kilogrm. Schwefelkies mit 48 p. c. Schwefel zur Verbrennung — entsprechend 4005 Kilogrm. verbranntem Schwefel (45 p. c.) oder 8010 Kilogrm. schweflige Säure. Diese nimmt bei 0^0 einen Raum von 2,787929 Liter ein (1 Liter SO_2 = 2,8731 Grm. oder 32 Krith. Bei der Temperatur von 300^0, wie dieselbe die Brennergase vor dem Eintritte in den Thurm besitzen, dehnt sich dieses Volumen nach der Formel $v_t = v_o\ (1 + at)$ auf 5,849075 Liter aus.

Bei der Bestimmung der schwefligen Säure in den eintretenden Gasen wurden folgende Resultate erhalten: 7,80, 8,15, 8,20, 7,90, 8,10 und 7,80 Volumprocent; im Mittel also 7,99 oder rund 8 Volumprocent. Die Gesammtmenge der Gase, welche täglich in den Thurm eintritt, ist demnach (100 : 8 = x : 5,849075) gleich 73,113437 Liter oder 846,2 Liter in der Secunde. Der Durchmesser des Eintrittsrohres des in Rede stehenden Thurmes (A-Thurm genannt), ist 78 Ctmtr.; der Querschnitt demnach 4780 Quadrat-Centimtr. Die Geschwindigkeit der durch dieses Rohr gehenden Gase berechnet sich also auf 117 Ctmtr. pro Secunde.

Es tritt nun im Thurme zu diesem Gasgemenge der Dampf des verdampften Wassers der Kammersäure hinzu. Ausserdem verdampft, wie später nachgewiesen wird, auch Schwefelsäure. Da jedoch ein geringer Theil der schwefligen Säure aus dem Gasgemenge durch Bildung von Schwefelsäure entfernt wird u. diese das Quantum der verdampften Schwefelsäure theilweise ersetzt, so können wir die Verdampfung der Schwefelsäure bei unserer Berechnung ausser Acht lassen, ohne einen nennenswerthen Fehler zu begehen.

1 Liter der austretenden Gase enthielt 0,033, 0,028, 0,029 Grm. Wasserdampf; im Mittel 0,03 Grm. oder bei der Temperatur der austretenden Gase von 75^0 47,4 C.-C. Sehen wir hier von der geringen Verschiedenheit des Druckes ab, so enthalten die austretenden Gase also 4,74 Volumprocent Wasserdampf. Wie früher nachgewiesen, treten in der Secunde 846,2 Liter Gasgemenge in den Thurm ein. Sie kühlen sich hier bis auf eine Temperatur von 75^0 ab und reduciren sich dabei auf 514 Liter. Die Quantität des in der Secunde durchgehenden Wasserdampfes bestimmt sich demnach aus $\frac{514 + x}{x} = \frac{100}{4,74}$ mit x = 25,6 Liter.

Das Gesammtvolumen der dem Thurme per Secunde entströmenden Gase stellt sich demnach auf 514 + 25,6 = 539,6 oder rund 540 Liter, und die Geschwindigkeit des Gasstromes bei der Rohrweite von 78 auf 113 Ctmtr. pro Secunde. Diese 25,6 Liter Wasserdampf wiegen 16,2 Grm.; in 24 Std. werden also im Thurme 1399,7 oder rund 1400 Kilogrm. Wasser verdampft.

Während siebzehn Tagen wurden auf einen anderen Thurm (C-Thurm genannt) der Muspratt'schen Fabrik 33 Eggs (Schwefelsäurebehälter zum Aufpumpen der Schwefelsäure durch comprimirte Luft) nitrose Säure gepumpt, deren Durchschnittsstärke $146,7^0$ Twaddle (1,733 spec. Gew.) war. Während der gleichen Zeit liess man 220 Eggs Kammersäure durch den Thurm fliessen. Die Durchschnittsstärke der letzteren war $128,5^0$ Tw.; die Stärke beider Säuren zusammen $130,9^0$ Tw. = 1,65 spec. Gew., entsprechend einem Gehalte von 73 p. c. H_2SO_4. Die mittlere Stärke der während derselben Zeit ausfliessenden conc. Säure war $135,5^0$ Tw. = 1,6775 spec. Gew., was einem Gehalte von 75,1 p. c. $H_2SO_4(HO,SO_3)$ entspricht.

1 Egg enthält 1600 Liter, die 253 Eggs Nitrate und Kammersäure zusammen also 404800 Liter oder 667920 Kilogrm. Dieselben enthalten 27 p. c. = 180338 Kilogrm. Wasser und 73 p. c. = 487581 Kilogrm. H_2SO_4. Da das Quantum H_2SO_4

in der einlaufenden und in der ausfliessenden Säure nahezu dasselbe ist, und die letztere 75 p. c. H_2SO_4 enthält, so berechnet sich die Menge derselben auf $\frac{100}{75} \times 487581 = 650108$ Kilogrm., welche 162527 Kilogrm. Wasser enthalten.

Also sind enthalten:

in der einlaufenden Säure	180338	Kilogrm. Wasser
in der ausfliessenden Säure	162527	„ „
Differenz	17811	Kilogrm. Wasser

die während 17 Tagen im Thurme verdampft sein müssen oder pro 24 Stunden 1048 Kilogrm. Wasser.

Der Querschnitt des A-Thurmes ist nun 89 Quadratfuss engl. (8,28 Quadratmtr.), der des C-Thurmes 49 Quadratfuss (4,55 Quadratmtr.). Einer Verdampfung von 1400 Kilogrm. Wasser täglich im A-Thurme würde eine solche von 770 Kilogrm. Wasser täglich im C-Thurme entsprechen. Die Differenz der letzteren Zahl von der praktisch gefundenen von 1048 ist vollständig erklärlich durch den Umstand, dass im C-Thurme wesentlich Kammersäure concentrirt wird, welche ihr Wasser leichter abgiebt als die conc. Säure des A-Thurmes, der nur starke Säure für den Gay-Lussac-Thurm zu liefern bestimmt ist.

Aus den später folgenden directen Versuchen im Laboratorium geht hervor, dass die Menge der im Thurme gebildeten Schwefelsäure nur gering sein kann. Wahrscheinlich ist sie nicht grösser, als der Reduction der Stickstoffverbindungen des Sauerstoffes entspricht.

Wir wollen nun sehen, welche Resultate auf praktischem Wege durch Beobachtungen am Thurme selbst erreicht werden.

Innerhalb siebzehn Tagen wurden 147 Eggs nitrose Säure mit einem Durchschnittsgehalte von 1,91 p. c. Stickstofftrioxyd $= N_2O_3$ (salpetrige Säure: NO_3) auf den A-Thurm gepumpt. 147 Eggs oder 235200 Liter (spec. Gew. = 1,75) wiegen 411600 Kilogrm., welche so viel Stickstoffverbindungen enthalten, als 7861,5 Kgrm. N_2O_3 entsprechen.

Unter der Annahme, dass die Bildung der Schwefelsäure nur nach der Formel

$$N_2O_3 + SO_2 = SO_3 + N_2O_2 \text{ oder } NO_3 + SO_2 = SO_3 + NO_2$$

vor sich geht, würden hieraus 8275 Kilogrm. Schwefelsäure oder pro Tag 487 Kgrm. SO_3 gebildet werden.

Im Ganzen waren während derselben Zeit von siebzehn Tagen 165 Eggs Schwefelsäure überhaupt (nitrose und Kammersäure zusammen) auf den A-Thurm gekommen. Diese Menge ist gleich 264000 Liter = 448800 Kilogrm. oder (die Säure zu 63 p. c. SO_3 gerechnet) = 282744 Kilogrm. SO_3. Somit würde die Menge der gebildeten SO_3 (8273 Kilo oder 487 Kilo täglich) = 2,9 p. c. der gesammten den Thurm durchströmenden Säure betragen.

Es werden täglich 8010 Kilogrm. SO_2 in den Thurm eingeführt. 487 Kilogrm. gebildete SO_3 würden 388 Kilogrm. SO_2 entsprechen, oder die Gase müssten 4,84 p. c. SO_2 verlieren. Da die Eintrittsgase 8 Volumproc. SO_2 enthalten und 4,84 od. rund 5 p. c. zur Bildung von SO_3 abgeben, so würden dieselben nur noch 7,6 Volumprocente SO_2 enthalten können.

Es tritt nun eine Verdünnung der im Thurme befindlichen Gase durch Wasserdampf ein u. zwar enthalten die austretenden Gase, wie bemerkt, 4,74 p. c. Wasserdampf. Der Gehalt der Gase an SO_2 nach dem Zutreten des Wasserdampfes ist demnach $\frac{4{,}74 + 95{,}26}{95{,}26} = \frac{7{,}6}{x}$ woraus $x = 7{,}23$ Volumprocent SO_2.

Bei 6 directen Bestimmungen der SO_2 in den Austrittsgasen wurden folgende Resultate erhalten: 7,12, 7,03, 7,10, 6,87, 7,05, 7,12; im Mittel also 7,05 Volum-

procent. Wenn wir nun berücksichtigen, dass die SO_2 die Stickstoffverbindungen des Sauerstoffes theilweise weiter wie bis auf $N_2O_2(NO_2)$ reduciren, so erklärt dies vollkommen die Differenz von 0,18 Volumprocent zwischen der berechneten u. praktisch gefundenen Zahl.

Bei vorstehender Berechnung ist von dem geringen Einflusse, welchen die Bildung des Stickoxydes, resp. der salpetrigen Säure auf das Volum der Gase ausübt, als bei Behandlung einer technischen Frage unwesentlich, abgesehen worden. Die Bildung der Schwefelsäure im GLOVER-Thurme in der Art der Schwefelsäurebildung der Bleikammern durch Regeneration der salpetrigen Säure dürfte hiernach als nicht wahrscheinlich anzusehen sein.

Zu den wesentlichen Vortheilen des GLOVER-Thurmes gehört nun ausser den besprochenen beiden Punkten, der Verdampfung des Wassers und der Bildung von Schwefelsäure, noch die Wiedergewinnung der beim Concentriren verdampften Schwefelsäure.

Die Bedeutung dieses Vortheiles lässt sich am besten bei Betrachtung der Verhältnisse im grossen Maassstabe des Betriebes beurtheilen.

Während 28 Tagen wurden auf den A-Thurm:

223 Eggs nitrose Säure von 148,3° Tw. und
123 Eggs Kammersäure von 126,3° Tw. gepumpt.

Die Durchschnittsstärke beider Säuren zusammen ist 104,4° Tw. = 1,702 spec. Gew. und entspricht einem Gehalte von 77,5 p. c. $H_2SO_4(HO,SO_3)$. Diese 346 Eggs oder 553600 Liter = 941120 Kilogrm. enthalten 729368 Kilogrm. H_2SO_4. Alle denitrirte und eingedampfte Säure, welche unten am Thurme auslief, wurde auf den Gay-Lussac'schen Absorptionsthurm gepumpt. Es waren dies 313 Eggs von durchschnittlich 150° Tw. = 500800 Liter = 876400 Kilogrm. Jedoch ist zu dieser Menge die Schwefelsäure zuzurechnen, welche zur Zersetzung des Salpeters im Salpeterofen der Brenner diente, um das gesammte Quantum der am Fusse des Thurmes auslaufenden Säure zu erhalten. Es beträgt der Verbrauch von Schwefelsäure zur Salpeterzersetzung in 28 Tagen 2352 Liter oder 4116 Kilogrm. Dies zu obigen 876400 Kilogrm. zuaddirt giebt 880516 Kilogrm. Schwefelsäure von 1,75 spec. Gew. (81,5 p. c. H_2SO_4) oder 717620 Kilogrm. H_2SO_4.

Demnach sind eingeflossen in den Thurm

	729368	Kilogrm. H_2SO_4
ausgelaufen	717620	„ „
Differenz	11748	Kilogrm. H_2SO_4

was einen Verlust in 24 Stunden von 419 Kilogrm. H_2SO_4 repräsentirt. Nun ist schon gezeigt worden, dass täglich 485 Kilogrm. SO_3 entsprechend 594 Kilogrm. H_2SO_4 im Thurme gebildet werden. Die letztere Zahl zu obigen 419 addirt giebt als täglich im Thurme verdampfte Schwefelsäuremenge 1013 Kilogrm. Es werden also täglich 3,89 p. c. der durch den Thurm fliessenden Schwefelsäure verdampft.

Wir kommen nun zu der zweiten wichtigen Function des GLOVER-Thurmes: Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apsorptionsthurmes. Bei Betrachtung dieser Wirksamkeit sind zwei Fragen zu beantworten:

1. Werden alle Nitroverbindungen durch die Einwirkung der schwefligen Säure ausgetrieben?

2. Findet dabei eine Reduction der in der nitrosen Schwefelsäure enthaltenen salpetrigen Säure zu Stickoxydul oder zu Stickstoff Statt?

Wenden wir uns zur Beantwortung der ersten dieser Fragen, so beweisen die nachfolgenden Untersuchungen, dass schweflige Säure ohne Zutreten von Wasser eine vollständige Zersetzung der nitrosen Säure bewirkt, so dass in der denitrirten Schwefelsäure ein einziger Tropfen Chamäleonlösung Rothfärbung hervorruft. In der

Praxis würde dasselbe Resultat erreicht werden können, jedoch wäre es nicht vortheilhaft, die nitrose Säure so lange der Wirkung der heissen schwefligen Säure auszusetzen, bis alle Nitroverbindungen ausgetrieben sind. Man lässt im Grossen die Säure daher mit einem Gehalte von 0,05 p. c. $N_2O_3(NO_3)$ ablaufen.

Die Production an Sulphat in der Fabrik von James Muspratt and Sons ist durchschnittlich 210 Tonnen pro Woche. Diese Menge entspricht unter Berücksichtigung der Verluste und dem Gehalte des Sulphates an 95 p. c. $Na_2SO_4(NaO,SO_3)$ einem Quantum von 173 Tonnen = 173000 Kilogrm. Schwefelsäure von 1,7 spec. Gew., oder der Verlust an salpetriger Säure in der aus dem Thurme ablaufenden Schwefelsäure ist also nur 12,3 Kilogrm. täglich.

In dieser Beziehung ist also der Verlust an Nitroverbindungen nicht gross; anders stellt es sich jedoch bei Beantwortung der zweiten Frage: Findet eine Reduction der in der nitrosen Schwefelsäure enthaltenen salpetrigen Säure zu Stickoxydul oder zu Stickstoff oder beiden zugleich Statt und unter welchen Bedingungen?

Es war bei der Behandlung dieses Punktes nicht möglich, am Thurme selbst zu arbeiten, da es darauf ankam, die Zersetzungsproducte einer genauen quantitativen Bestimmung zu unterwerfen und diese Bestimmung am Thurme selbst durch die Anwesenheit des Stickstoffes der Luft unmöglich gemacht wurde. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden im Laboratorium ausgeführt und dabei die Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, verschieden gestellt, um so ein möglichst vollständiges Bild der Erscheinungen, wie sie im Glover-Thurme vorkommen können, zu haben.

Vf. arbeitete mit nachstehend beschriebenen Apparaten. In einem 500 C.-C. enthaltenden Glaskolben wurden etwa 400 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 150 bis 200 Grm. reiner Kupferdraht gebracht. In die eine Durchbohrung des Kautschukstopfens war eine lange Sicherheitsröhre eingeführt die gleichzeitig auch zur Verbindung mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparate diente; das Glasrohr der anderen Durchbohrung führte die entwickelte schweflige Säure ab. Das Gas trat in eine Waschflasche, die zum vierten Theile mit einer conc. Lösung von schwefels. Natrium angefüllt war, um etwa mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, und dann in die Zersetzungsflasche, welche die zu denitrirende nitrose Schwefelsäure enthielt. Das Schwefligsäuregas zuführende Rohr ging bis auf den Boden der Flasche; das Gas hatte also die nitrose Säure zu durchstreichen. Ein bis in die Flüssigkeit reichendes Thermometer diente zur Beurtheilung der Temperatur der Säure. Aus der Zersetzungsflasche wurden die entstandenen Gase in eine Woulfe'sche Flasche geleitet, die mit starker Kalilauge halb gefüllt war. In den zweiten Hals der Woulfe'schen Flasche war ein bis auf den Boden derselben reichendes Glasrohr eingeführt, welches mit einem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung stand. Die aufsteigenden Luftblasen liessen das Verhältniss erkennen, in welchem die schwefligen und nitrosen Gase mit dem Sauerstoffe gemischt wurden. Die in den dritten Hals der Woulfe'schen Flasche eingebrachte Röhre führte die Gase ab. Dieselben hatten nun eine Reihe von drei mit Kalilauge gefüllten Absorptionsflächen zu passiren. Den Schluss des Apparates bildete eine mit starker Eisenvitriollösung halb gefüllte Flasche, die als Indicator diente, ob Nitroverbindungen (Na_2O_3 u. N_2O_2 entspr. NO_3 u. NO_2) durch die Kalilauge unabsorbirt entwichen. Die gesammten Verbindungen der Flaschen waren aus Glasröhren, Kautschukschläuchen und Kautschukstopfen völlig dicht hergestellt.

(Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Einwirkung von Reagentien auf Farbstoffe, von Bibanow. (Schluss.)

Jodgrün.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen schwachgelb	Wie Baumwolle mit Albumin	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Aetznatron	Blassgelb, nach dem Auswaschen entfärbt	Desgl.	Desgl.	Desgl.
Ammoniak	Bläulichgrün	Desgl.	Etwas schwächer	Wie Wolle
Schwefelnatrium	Wird rasch entfärbt	Desgl.	Entfärbt sich	Desgl.
Chlorzinn	Gelblichgrün	Desgl.	—	—
Eisenchlorid	Gelblichgrün, nach dem Auswaschen die ursprüngl. Nüance	Schwarz	—	Schwarz (durch d. Tanninbeize)
Chlorkalk	Allmälig vollständig entfärbt	Allmäl. u. vollständig entfärbt	Unvollständig entfärbt	Wird allmälig weiss

Dimethylanilingrün.

	Baumwolle		Wolle	Seide
	Mit Albumin	Mit Tannin		
Nüance der Probe	Schwach grün, etwas grau	Schön grün	Grün, etwas bläul.	Schön grün
Reagens				
Essigsäure	Bläulichgrün	Wie Baumwolle mit Albumin	—	Bläulichgrün
Salzsäure	Gelb, nach dem Ausw. wieder grün	Desgl.	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Salpetersäure	Desgl.	Desgl.	Gelb	Desgl.
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen blassgelb	Desgl.	Gelblichbraun nach dem Ausw. grünlichgelb	Wie Wolle
Aetznatron	Fleischfarben, dann blassgelb, nach dem Ausw. fast farblos	Desgl.	Unvollständ. entf., nach dem Ausw. farblos	Fleischfarben, gelblich, nach dem Ausw. farblos
Ammoniak	Schwach entfärbt	Desgl.	Vollständ. entfärbt nach dem Ausw. grün	Schwach entfärbt
Schwefelnatrium	Entfärbt sich rasch	Desgl.	Unvollständ. entf., nach dem Ausw. farblos	Wie Wolle
Chlorzinn	Gelblichgrün nach d. Auswaschen ursprüngl. Nüance	Gelblichgrün	—	Gelblichgrün
Eisenchlorid	Desgl.	Schwarz	—	Wie Baumwolle m. Albumin
Chlorkalk	Rasch vollständig entfärbt	Allmälig vollst. entfärbt	Sehr langs. u. unvollständ. entfärbt	Wird allmäl. weiss

Diphenylaminblau.

	Baumwolle, in alkohol. Lösung gefärbt	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Graulichblau	Blau mit Stich in Grau	Blau mit schwachem Stich in Grau
Reagens			
Essigsäure	—	—	Nüance lebhafter
Salzsäure	—	—	—
Salpetersäure	Nach einiger Zeit grau	Schmutz. dunkelgrün	Gelblichgrau
Chromsäure	Grünlichgelb, nach dem Auswaschen grau	Braun, nach d. Ausw. grünlichgelb	Grünlichgelb
Aetznatron	Entfärbt sich allmälig zu Grau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Sehr langsam zu grau entfärbt	Allmälig zu grau entfärbt, nach dem Ausw. ursprüngl. Nüance
Ammoniak	—	—	—
Schwefelnatrium	—	—	—
Chlorzinn	—	—	—
Eisenchlorid	Grün, nach d. Ausw. ursprüngl. Färbung	Wie Baumwolle	Wie Baumwolle
Chlorkalk	Entfärbt sich sehr langsam	Wird langsam weiss	Langsam entfärbt

Methyldiphenylaminblau (mit Oxalsäure dargestellt).

	Baumwolle, in alkohol. Lösung gefärbt	Wolle	Seide
Nüance der Probe	Sehr schön blau	Blau, etwas grünlich	Schön blau
Reagens			
Essigsäure	—	—	—
Salzsäure	—	Violet, nach dem Auswaschen ursprüngliche Nüance	—
Salpetersäure	Schwärzlichbraun, nach dem Auswaschen dunkelgrün	Im reflectirten Lichte schwärzlichbraun im durchgehenden rothviolet, nach dem Ausw. schmutzigblau	Wie Wolle, aber nach dem Auswaschen gelblichgrün
Chromsäure	Desgl.	Desgl.	Desgl., nach dem Ausw. schmutziggrün
Aetznatron	Entfärbt sich zu Grau, nach dem Ausw. ursprüngliche Nüance	Erst violetroth, dann schmutzig röthl.-gelb und gelblich	Rothviolet, nach dem Auswaschen wieder blau
Ammoniak	—	Entfärbt sich zu blassgrün, nach dem Ausw. wieder blau	Wie Wolle
Schwefelnatrium	Nüance wird schwächer	Grün, grünlichgelb, blassgelb, nach dem Ausw. fast farblos	Entfärbt
Chlorzinn	—	—	—
Eisenchlorid	Grünlichblau, nach dem Auswaschen ursprüngliche Färbung	Grün, nach d. Ausw. ursprüngl. Färbung	Wie Wolle
Chlorkalk	Langsam u. unvollständig entfärbt	Nach einig. Zeit grün, nach d. A. grünl.-blau	Allmälig zu gelblichgrau entfärbt

	Phosphin auf Wolle	Cyanin auf Seide
Nüance der Probe	Orange	Glänzendblau
Reagens		
Essigsäure	—	—
Salzsäure	Heller	Allmälig vollständig entfärbt
Salpetersäure	Desgl.	Allmälig unvollständig entfärbt
Chromsäure	Gelblichbraun, nach dem Auswaschen wieder orange	Allmälig zu gelblichgrün entfärbt
Aetznatron	Zu blassgelb entfärbt	—
Ammoniak	Desgl., nach dem Auswaschen wieder orange	—
Schwefelnatrium	Zu blassgelb entfärbt	—
Chlorzinn	—	Entfärbt
Eisenchlorid	—	Nach dem Auswaschen fast farblos
Chlorkalk	Langsam zu schwachgelb entfärbt	Sehr langsam u. unvollständig entfärbt

(Deutsche Ind.-Ztg. 1874. 253.)

Technische Notizen.

Das rothe Sandelholz. (Schluss aus vor. Nr.) Nachträglich nochmals folgende Bemerkungen über dieses Verfahren. Das Behandeln des Sandelholzpulvers mit kochendem Wasser bezweckt die bestmögliche Entfernung des in Wasser löslichen Extractstoffes; bringt man nun das so behandelte Sandelholz mit einer kalt bereiteten wässerigen Auflösung des Chlorkalkes zusammen, so wird durch diesen nicht nur der allenfalls noch darin enthaltene Rest von Extractstoff aufgelöst u. entfärbt, sondern der Chlorkalk löst auch den harzartigen braunen Farbstoff, das Santalidin, auf, ohne den rothen Farbstoff, das Santalin, im Mindesten zu verändern.

Würde man aber die Lösung des Chlorkalkes erwärmen, so würde durch den im Chlorkalke enthaltenen freien Kalk auch das Santalin gelöst und durch das freiwerdende Chlor zersetzt werden. Der Zusatz einer Säure ist aus dem Grunde zu vermeiden, weil hierdurch die Verbindung des Aetzkalkes mit dem braunen harzigen Farbstoffe, dem Santalidin (welches sich noch in der Kälte bildet), zersetzt und letzteres wieder ausscheiden würde. Es ergiebt sich auch ferner aus dem Gesagten, dass die Einwirkung der Chlorkalklösung nicht zu lange dauern darf, da das Santalin in diesem Falle noch eine allmälige Zersetzung erleiden würde und dadurch verloren ginge. Das sorgfältige Auswaschen des mit Chlorkalklösung behandelten Sandelholzes mit kaltem Wasser, sowie die Anwendung einer filtrirten Chlorkalklösung bezweckt nicht nur eine vollständige Entfernung des aufgelösten Santalidins, sondern ist um so nothwendiger, als bei einem Rückstande von Aetzkalk das später angewendete kohlensaure Natron in Aetznatron verwandelt werden und dadurch eine Zersetzung des Santalins hervorrufen würde. Das auf diese Weise präparirte Sandelholz hat seine frühere, beinahe ziegelrothe Farbe verloren und eine der gepulverten Cochenille ähnliche Farbe angenommen. Da nun die kohlensauren Alkalien den rothen Farbstoff, wenn dieselben in der Hitze damit in Berührung gebracht werden, auflösen, so wird die angegebene Bereitung der Flotte ganz erklärlich sein, wobei jede bis zum Sieden gesteigerte Erhitzung aus dem Grunde vermieden werden muss, weil hierdurch leicht eine Zersetzung des rothen Farbstoffes, des Santalins, hervorgerufen würde, was um so mehr der Fall wäre, wenn durch Umrühren und nicht Bedecken der heissen Flotte auch die Einwirkung der atmosphärischen Luft vermehrt würde. Es ist ferner durchaus nicht gleichgültig, ob zur Erzeugung der Flotte Soda oder Pottasche genommen wird; denn abgesehen von der grösseren Billigkeit der im Handel vorkommenden Soda im Vergleiche zu der Pottasche, äussert sich diese auch nach den angestellten Versuchen durch eine weit grössere Zersetzungskraft auf das Santalin in der Siedehitze als die Soda. Die grosse Neigung des Santalins, sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien, sowie kohlensaurer Alkalien und der atmosphärischen Luft in Santalidin zu verwandeln, macht die ununterbrochene Ausführung sämmtlicher Operationen nothwendig und erklärt auch zugleich, warum eine schon benutzte und dann erkaltete Flotte für weitere Erzeugung von lebhaften Farben vollkommen unbrauchbar geworden ist. (Must.-Ztg. **23**. 9.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 46. **Chemisches** 18. November 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die chemischen Functionen des GLOVER-Thurmes der Schwefelsäurefabriken, von FR. VORSTER. (Schluss.) — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

G. Lundquist, Ueber die *Reflexion des Lichtes* an der Oberfläche *isotroper Körper.* (Pogg. Ann. **152.** 398. 565.)

P. Glan, Ueber die Intensität des vom Glase *reflectirten Lichtes.* (Berl. Monatsber. 1874. 511.)

P. C. Tait, Ueber *Thermo-Elektricität.* (Pogg. Ann. **152.** 427.)

R. Clausius, Bemerkungen zu den *meteorologischen Notizen* von BUDDE, C.-Bl. 1874. 114. (Pogg. Ann. **152.** 474.)

Fr. Peske, Ueber die Bestimmung der *absoluten Schwingungszahl eines Tones* und die *Abhängigkeit der Tonhöhe von der Amplitude.* (Pogg. Ann. **152.** 448.)

A. Müller, Ueber *Thalbildung durch Gletscher.* (Pogg. Ann. **152.** 476.)

C. Braun, Studien über *erd-magnetische Messungen.* (Pogg. Ann. **152.** 413. 596.)

G. Baumgarten, Die *Elasticität von Kalkspathstäbchen.* (Pogg. Ann. **152.** 369.)

G. Foord, Mittheilungen über einige *Apparate* für den Gebrauch im Laboratorium: Flasche für Flusssäure (eine Guttaperchaflasche mit schräger, nach oben gerichteter Ausflussröhre, durch deren enge Oeffnung man die Säure tropfenweise oder nach Belieben rasch ausfliessen lassen kann, je nachdem man eine seitlich angebrachte Oeffnung verschliesst); Aetzen der Glasgefässe; Spritzflasche. (Chem. N. **30.** 191.)

R. Leeds, Apparat zur *Reinigung des Quecksilbers.* Eine Flasche wird mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossen. In der einen Durchbohrung steckt ein Glastrichter, dessen Rohr mit Baumwolle gefüllt ist. Die andere Durchbohrung steht mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung. Die Flasche ist zu $^2/_3$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure auf 4—5 Thle. Wasser) gefüllt. Das Quecksilber durchläuft in zahlreichen feinen Kanälen die Baumwolle und gelangt in Gestalt eines feinen Regens in die Säure, welche die fremden Metalle auflöst, während das nun gereinigte Quecksilber sich am Boden der Flasche ansammelt, von wo es durch einen gläsernen Hahn in einen anderen Trichter läuft, der ebenfalls mit Baumwolle verstopft und mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt ist. Es wird durch diese hindurchgesaugt und gelangt gereinigt und getrocknet in die mit dem zweiten Trichter verbundene Flasche. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 312.)

R. Gscheidlen und **M. Traube,** Ein Apparat, welcher gestattet, *organische Flüssigkeiten mit Gasen zu behandeln,* ohne dass Schäumen eintritt. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 270.)

Lissajous, Bericht über einen von **Gaiffe** eingerichteten Apparat zur *Entzündung der Gasflammen* im Saale der Nationalversammlung zu Versailles. (Bull. Soc. d'enc. [3] **1.** 489.)

3. Anorganische Chemie.

R. W. E. Mac Ivor, Ueber *Schwefeldijodid.* Wenn ein inniges Gemisch von Schwefel und Jod im Verhältnisse von 1 Atom des ersteren zu 2 Atom des letzteren erhitzt wird,

so erhält man einen dunkel gefärbten Körper, welcher in seinem Aussehen einige Aehnlichkeit mit natürlichem Schwefelantimon besitzt und die Zusammensetzung eines Dijodides von der Formel SJ_2 hat. Er riecht stark nach Jod u. giebt, im Vacuum erhitzt, einen Sublimat, welcher meist aus freiem Jod besteht, unter Hinterlassung eines Rückstandes von Schwefel. Er ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Schwefelkohlenstoff und giebt damit eine prachtvoll violette Lösung wie freies Jod. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Rückstand, in welchem sich unter dem Mikroskope Krystalle von Schwefel und Jod unterscheiden lassen. Durch fortgesetztes Waschen mit absolutem Alkohol lässt sich das ganze darin enthaltene Jod entfernen, so dass nur Schwefel zurückbleibt, welcher sich in Schwefelkohlenstoff löst; Aether bringt dieselbe Wirkung hervor. Hiernach scheint der Körper nur ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Jod zu sein. (Chem. News **30**. 179.)

R. Gnehm, Bestimmung des *Erweichungs- und Schmelzpunktes von Legirungen*. Man bereitet aus den Legirungen einen dicken Draht oder einen dünnen Streifen, schneidet denselben nach völliger Reinigung in zwei gleich grosse nicht allzu lange Stücke, biegt das eine zu einem Ringe zusammen, steckt das andere durch den Ring und biegt es dann ebenfalls zum Ringe zusammen. Einer der beiden aneinander hängenden Ringe wird dann an einem Eisendrahte aufgehängt, welcher unten zu einem Haken umgebogen ist, die ganze Vorrichtung in ein Oel- und Paraffinbad gebracht, das Thermometer richtig eingesenkt u. nun erhitzt. Jede Veränderung ist leicht zu bemerken. Ist die Temperatur bis zum Erweichungspunkte der Legirung gestiegen, so nehmen die beiden Ringe allmälig die Form einer immer länger werdenden Ellipse an u. bilden schliesslich einen senkrechten Streifen; sie lösen sich aber erst ab und fallen auf den Boden des Gefässes, wenn die Temperatur den Schmelzpunkt erreicht hat. Vf. hat nach dieser Methode die Erweichungs- u. Schmelzpunkte mehrerer Legirungen von Blei und Zinn bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

Legirungen		Erweichungspunkt	Schmelzpunkt
Zinn	Blei		
2 Thle	5 Thle.	185° C.	189° C.
2 „	6 „	189	194—195
2 „	7 „	192	198
2 „	8 „	202	208—210

(Ztschr. anal. Chem. **13**. 303.)

R. Schneider, Notiz über das Verhalten des *Halb-Schwefelkupfers gegen eine Auflösung von salpeters. Silberoxyd*. Vf. ist bei seinen neueren Arbeiten über Schwefelsalze auf die Frage nach dem Verhalten der Sulphurete des Kupfers gegen eine wässrige Lösung von salpeters. Silberoxyd geführt worden. Was zunächst das Einfach-Schwefelkupfer betrifft, so scheint nach einer in Gmelin's Handbuch (**3**. 394.) enthaltenen Angabe kein Zweifel darüber zu bestehen, dass dies Sulphuret sich mit salpetersaurem Silberoxyd einfach in Schwefelsilber und salpetersaures Kupferoxyd umsetzt nach der Gleichung

$$Cu_2S + Ag_2N_2O_6 = CuN_2O_6 + Ag_2S.$$

Ueber das Verhalten dagegen, welches Halb-Schwefelkupfer gegen Silbernitrat zeigt, hat Vf. nirgends eine Angabe finden können. Zwar liess sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die beiden Verbindungen im Sinne der Zeichen

$$Cu_2S + 2(Ag_2N_2O_6) = 2(CuN_2O_6) + Ag_2S + 2Ag$$

auf einander wirken würden; doch bedurfte diese Annahme des experimentellen Beweises. Vf. glaubt diesen durch die folgenden Versuche geführt zu haben.

0,200 Grm. eines sehr reinen, zum feinsten Pulver zerriebenen Kupferglanzes wurden in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit einer titrirten Auflösung von salpeters. Silberoxyd (0,010 Grm. Ag im C.-C.) versetzt und durch anhaltendes Umschütteln des Flascheninhaltes die Einwirkung unterstützt. Sobald in einem kleinen Pröbchen der durch ruhiges Stehen geklärten Flüssigkeit — (dasselbe wurde auf eine Glasplatte dicht neben einem Tröpfchen Salzsäure so aufgetupft, dass beide Flüssigkeiten sich bei der Ausbreitung alsbald berührten) — kein Silber mehr nachgewiesen werden konnte, wurde von Neuem Silberlösung zugefügt und damit so lange fortgefahren, bis die geklärte Flüssigkeit auch nach längerer Zeit noch eine schwache Reaction auf Silber zeigte. Dies war der Fall, nachdem zusammen 54,5 C.-C. Silberlösung zugefügt waren. Nach der Zersetzungsgleichung

$$Cu_2S + 2(Ag_2N_2O_6) = 2(CuN_2O_6) + Ag_2S + 2Ag$$

hätten 54,32 C.-C. Silberlösung der angegebenen Stärke verbraucht werden sollen.

Die Lösung zeigte nach beendigter Reaction eine hellblaue Farbe; sie enthielt, abgesehen von dem geringen Ueberschusse an salpeters. Silberoxyd, nur salpeters. Kupferoxyd; von Schwefelsäure war sie völlig frei. Der Bodensatz war ein dichtes, weissgraues, krystallinisch körniges Pulver, in dem sich hellere, schmutzig weisse von dunkeln schwarzgrauen Theilchen deutlich unterscheiden liessen. Dies Pulver wurde nach dem vollständigen Auswaschen im noch feuchten Zustande mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18

übergossen und einige Zeit damit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen: ein Theil — und zwar nur metallisches Silber — löste sich dabei unter Entwickelung von Stickstoffoxyd; ungelöst blieb ein gleichmässiges schwarzes Pulver, welches das Verhalten des Schwefelsilbers zeigte. a. Die erhaltene, salpeters. Lösung gab, durch Salzsäure gefällt, 0,360 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,270 Grm. Silber. b. Der schwarze, in Salpetersäure unlösliche Rückstand, der übrigens völlig kupferfrei war, hinterliess nach dem Rösten an der Luft und nach anhaltendem starken Glühen 0,272 Grm. Silber, dem nur eine Spur Eisenoxyd (von einem geringen Eisengehalte des Kupferglanzes herrührend) beigemengt war.

Der bei der Einwirkung des salpetersauren Silberoxyds auf Halb-Schwefelkupfer bleibende Rückstand ist demnach eine Gemenge von metallischem Silber und Schwefelsilber, und zwar beträgt die in dem entstandenen Schwefelsilber enthaltene Silbermenge nahezu ebensoviel wie die im metallischen Zustande abgeschiedene. Dies Verhältniss entspricht, wie man bemerken wird, genau den Voraussetzungen der Gleichung

$$Cu_2S + 2(Ag_2N_2O_6) = 2(CuN_2O_6) + Ag_2S + 2Ag.$$

Dies erweist sich demnach als ein für die fragliche Reaction in jeder Beziehung zutreffender Ausdruck. (Pogg. Ann. **152**. 471.)

R. W. Em. Mac Ivor, Ueber *Wismuthbromid*. Durch Erhitzen von feingepulvertem Wismuth mit wasserfreiem Brom in einem geschlossenen Rohre erhält man einen festen dunkelgrauen Körper, der bei 198—212° zu einer dunkelrothen, bei angehender Rothglühhitze siedenden Flüssigkeit schmilzt. Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure aber löslich; durch Erhitzen mit Salpetersäure wird sie zersetzt. Sie absorbirt trockenes Ammoniakgas unter Bildung eines schwarzen, nicht krystallinischen, festen Körpers, der einen sehr scharfen und stechenden Geruch besitzt. Aus feuchter Luft zieht sie Wasser an und färbt sich damit schwefelgelb. Durch Behandlung mit Wasser wird sie zu einem weissen amorphen Oxybromid und freier Bromwasserstoffsäure zersetzt. Das erstere ist in einer Lösung von Weinsäure unlöslich und wird durch lange Einwirkung von Wasser in Bromwasserstoffsäure und Wismuthoxyd zersetzt. (Chem. N. **30**. 190.)

4. Organische Chemie.

G. Hüfner, Schnelle Darstellung von *Glykocholsäure*. Versetzt man frisch aus der Gallenblase gelassene Rindsgalle mit einer stärkeren Mineralsäure, so scheidet sich bekanntlich eine harzige Masse aus, bestehend hauptsächlich aus der in Wasser unlöslichen Glykocholsäure, die leicht etwas von der äusserst löslichen Taurocholsäure mechanisch mit niederreisst. Schichtet man aber in einem engen Cylinder vor dem Zusatze der Säure etwas Aether auf die Galle, so wird die durch den Säurezusatz bewirkte, anfangs milchige Fällung bald krystallinisch, und zwar unter Umständen so rasch, dass schon nach wenigen Minuten die ganze Flüssigkeitsmenge, die sich unter dem Aether befindet, zu einer festen Masse gesteht. Der Aether färbt sich dabei gelb bis braun, nach längerem Stehen purpurfarben bis violett, und wenn er verdunstet wird, zeigt sich die Krystallmasse so fest und dicht, dass man das Glas umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst. Gewöhnlich sind nach tagelangem Stehen die obersten Schichten der Krystallmasse stark grün gefärbt von dem Farbstoff, den der Aether zurückgelassen. Wenn man nun, sobald die Krystallisation zu Ende ist, den Aether abgiesst, den Rest mit viel Wasser anrührt, in einem verstopften Cylinder tüchtig durchschüttelt, dann auf ein grosses glattes Filter bringt und so lange mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat nicht mehr grün, sondern farblos abläuft, so bleibt auf dem Filter eine reichliche, dicht verfilzte, graugrünliche Krystallmasse zurück, die in kaltem Wasser nur wenig, in siedendem dagegen leicht löslich ist. Um diese Masse farblos zu erhalten, genügt es, sie nur ein Mal aus Wasser umzukrystallisiren. Die siedende Lösung wird dazu durch ein Faltenfilter filtrirt; dabei bleiben auf dem Filter nur wenig grünliche Flocken zurück; das Filtrat aber lässt beim Erkalten eine reiche Masse weisser Krystallnadeln fallen, die aus reiner Glykocholsäure bestehen. Das grünlich gefärbte, von der echten rothen Krystallmasse abgeflossene und mit allem Waschwasser vereinigte Filtrat enthält nun noch die Taurocholsäure und den Rest der Gallenbestandtheile. In einem Tage lassen sich so leicht bedeutende Mengen von reiner Glykocholsäure gewinnen. Die Ausbeute ist ausserordentlich reichlich, besonders auch deshalb, weil die Anwendung von Thierkohle für ihre Reindarstellung vollständig vermieden ist. Uebrigens ist es gut, sofern die Krystallisation aus der rohen Galle möglichst rasch erfolgen soll, auf je 40 C.-C. derselben nicht mehr als 2 C.-C. der starken reinen Salzsäure zu verwenden. (J. prakt. Chem. [N.F.] **10**. 267.)

Rud. Fittig, Ueber die Zusammensetzung des *wasserhaltigen glykols. Calciums*. Nach den übereinstimmenden Resultaten der Analysen von Eghis, von Gorup-Besanez und Fahlberg enthält das krystallisirte, wasserhaltige glykols. Calcium zwischen 27 und 28 p. c. Wasser. Demgemäss kommt dem Salze die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$ zu. Wenn Eghis

und Gorup-Besanez angeben, das Salz enthalte nur 2 Mol. Krystallwasser, so ist das für die Formel, wie sie sie schreiben, $C_8H_8O_8Ca + 2H_2O$, in der das Calcium mit dem älteren Atomgewicht = 20 fungirt, richtig, wenn aber Fahlberg in seiner Abhandlung die Formel des Salzes durchweg $\left.\begin{matrix}CH_2HOCOO\\CH_2HOCOO\end{matrix}\right\} Ca + 2H_2O$ schreibt und behauptet, der von ihm gefundene Wassergehalt entspreche dieser Formel, so ist das unrichtig. Vf. macht auf diesen Irrthum aufmerksam, weil diese unrichtige Formel sich in der neueren Literatur einbürgern zu wollen scheint. Carius z. B. betrachtet es (C.-Bl. 1874. 340) als eine bekannte und feststehende Thatsache, dass das glykols. Calcium die Zusammensetzung $(C_2H_3O_3)_2Ca + (H_2O)_2$ habe. Die in der erwähnten Notiz von Carius enthaltenen Formeln sind sämmtlich unrichtig, denn auch die für das Schulze'sche Salz aufgestellte Formel entspricht nicht den analytischen Resultaten. Immer ist Ca = 20 und Ca = 40 verwechselt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 271.)

J. Reoch, Notiz über *Alloxantin* und *Murexid*. (Chem. N. **30**. 179.)

Fr. Versmann, Ueber das *Anthracen* und *Alizarin*. Vortrag, gehalten in der Soc. of Arts in London. (Chem. N. **30**. 180.)

L. Lössner, Ueber die Einwirkung von *Benzoylchlorid auf Rhodankalium* in alkoholischer Lösung. Hierbei entsteht ein Körper in schönen gelben Krystallen, der mit Natronlauge gekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt eine intensive Rhodanreaction giebt. Behufs der Darstellung verfährt man folgendermassen. Man bereitet sich zunächst durch Kochen von Rhodankalium mit absolutem Alkohol eine ziemlich conc. Lösung des ersteren, giesst die Flüssigkeit vorsichtig von dem ungelösten Salze ab (am besten in einen grossen Glaskolben) und fügt Benzoylchlorid in kleinen Mengen und zwar so lange zu, als noch ein deutlicher weisser Niederschlag von ausgeschiedenem Chlorkalium entsteht. Die Reaction ist von einem heftigen Aufwallen der Flüssigkeit und einer ziemlichen Wärmeentwickelung begleitet. Auf jeden Fall ist es gut, etwas Rhodankalium im Ueberschusse zu lassen, um nicht durch Bildung von benzoës. Aethyläther einen zu grossen Verlust an Benzoylchlorid zu erleiden, da ohnehin schon eine ansehnliche Menge des genannten Aethers nebenbei entsteht. Filtrirt man die nunmehr gelb gefärbte alkoholische Flüssigkeit von dem Chlorkalium ab, wäscht das Filter noch mit etwas heissem Alkohol nach und verdünnt die Lösung unter fortwährendem Umrühren so lange mit destillirtem Wasser, bis dieselbe anfängt, sich milchig zu trüben (man braucht je nach der Concentration $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Volumens vom angewendeten Alkohol), so scheidet sich beim Erkalten eine Menge schön ausgebildeter gelber, ziemlich harter Nadeln ab, die oft zu einem förmlichen Haufwerk von wild durch einander geschobenen Krystallen anwachsen. Am Boden des Gefässes sind sie in der Regel mit einigen Oeltropfen gemischt. Diese bestehen aus benzoës. Aethyläther, in welchem noch Krystalle des betreffenden Körpers gelöst sind. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht so lange mit Wasser nach, als die ablaufende Flüssigkeit mit Eisenchlorid noch eine Rhodanreaction giebt, presst sie zwischen öfters zu erneuerndem Fliesspapier gut ab und krystallisirt aus Alkohol von 80 p. c. um, den man, nachdem die Krystalle gelöst sind, mit etwas Wasser verdünnt, wie bereits vorher angegeben wurde. Die so erhaltenen Krystalle sind schön ausgebildete, ziemlich lange, harte, prismatische Nadeln, von fast schwefelgelber Farbe, die, wenn sie sich aus einer schwachen alkoholischen Lösung langsam ausscheiden, oft eine Länge von 3—4 Centimetern erreichen. Sie lösen sich sehr schwer in Wasser; kocht man sie aber längere Zeit mit viel Wasser, so lösen sie sich endlich auf und scheiden sich beim Erhalten unverändert wieder aus. Sehr leicht lösen sie sich in starkem Alkohol und in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 73—74°. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge enthält nur noch wenig von der neuen Substanz nebst viel benzoës. Aethyläther gelöst. Beide scheiden sich bei Zusatz von viel Wasser nach längerem Stehen ab. Die Flüssigkeit braucht oft mehrere Tage, ehe sie vollständig klar wird. Lässt man die erhaltene schwach gelbe, ölige Flüssigkeit mehrere Tage stehen, so scheiden sich die noch gelösten gelben Krystalle fast vollständig aus. Destillirt man jetzt den Aether, so geht der grösste Theil desselben bei 210—215° über. (Der Siedep. des benzoës. Aethyläthers liegt bei 213°.) Die Analyse ergab nicht, wie man erwartete, die Formel des Schwefelcyanbenzoyls, sondern $C_{10}H_{11}NSO_2$. Durch weitere Untersuchung dieses Körpers wurde u. A. festgestellt, dass er mit Kalilauge gekocht benzoës. Kali, kohlens. Kali, Schwefelkalium, Ammoniak, Alkohol und Wasser giebt. Ferner zersetzt er sich beim Erhitzen im Wesentlichen in Aethylmerkaptan, Benzonitril und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}NSO_2 = C_2H_6S + C_6H_5CN + CO_2$$

Vf. schliesst aus diesem Verhalten, sowie aus anderen Reactionen, die er ebenfalls anführt, dass die neu erhaltene Verbindung nach der Formel

$$CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_2H_5\end{matrix}\right.\\SH\end{matrix}\right.$$

zusammengesetzt ist. Das wäre also eine Oxysulphocarbaminsäure, in welcher 1 Atom Wasserstoff des NH_2 durch die Gruppe C_6H_5CO und das andere durch die

Gruppe C_2H_5 ersetzt ist, und wäre der Körper als *Benzoyläthyloxysulphocarbaminsäure* zu bezeichnen. Von dieser Säure wurden das Kalisalz und der Aethyläther dargestellt. Der letztere, mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt und mit trockenem Ammoniakgas unter guter Abkühlung behandelt, giebt schöne Krystalle von der Formel, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, welche das *Benzoyläthylcarbamid* oder den *Benzoyläthylharnstoff* repräsentiren. Durch Entschwefelung mittels Bleioxyd gewann Vf. aus der Benzoyläthyloxysulphocarbaminsäure die *Benzoyläthylcarbaminsäure*, $C_{10}H_{11}NO_3$, welche kurze, feste, weisse Nadeln bildet, die sich in absolutem Alkohol sehr leicht lösen; Schmelzp. 110°. Von dieser wurde das Kalisalz dargestellt. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 235.)

P. Curie, Ueber *Colophtalin* und *Colophalumina*. Colophtalin nennt Vf. den letzten festen Rückstand, der bei der trocknen Destillation von Fichtenharz hinterbleibt. Er beschreibt eine Darstellungsmethode desselben und giebt ihm die Formel $C_{20}H_{10}$. Ferner beschreibt er ein Oxycolophtalin, $C_{22}H_8O_2$, ein Chlorcolophtalin, $C_{22}H_8Cl_2$, ein Nitrocolophtalin und eine Colophulminsäure. Endlich theilt er mit, dass diese Verbindungen durch Schmelzen mit Kalihydrat ein weisses amorphes Pulver geben, welches basische Eigenschaften besitzt und im Aeussern der Thonerde so gleicht, dass man es damit verwechseln kann. Aus diesem Grunde nennt er diesen Körper *Colophalumina*. Die chemische Zusammensetzung konnte durch die Analyse nicht bestimmt werden, doch leitet Vf. aus der Entstehungsweise derselben die Formel $C_{20}H_8O_4$ ab. Directe Oxydationsproducte hiervon konnten nicht dargestellt werden, wohl aber Chlor- und Sulphoderivate, für die Vf. ebenfalls die Formeln mittheilt. Endlich ist es ihm sogar noch gelungen, durch Schmelzen mit Kali aus diesen Substitutionsproducten eine Säure zu erhalten, die *Colophaluminsäure*, nach der Gleichung, $C_{20}H_4Cl_2O_4 + 4KO.HO = 2(KCl) + 2HO + 2(KO)C_{20}H_4O_6$. (Chem. N. **30**. 189.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Onimus, Ueber die *Erzeugung niederer Organismen* in Flüssigkeiten, die frei von Keimen sind. Vf. hat Versuche ausgeführt, welche den Beweis liefern sollen, dass wenigstens aus schon organisirter Substanz, aus Blut und Eiweiss, unter geeigneten Umständen Bakterien in spontaner Weise entstehen können. Er bediente sich zu diesem Zwecke folgenden Apparates. Ein Glasballon wird durch einen Kautschukstopfen verschlossen, der dreifach durchbohrt ist. Drei Metallröhren gehen durch die Bohrung in den Ballon. Ausserhalb desselben endigen zwei dieser Röhren in einen Hahn, welcher das Evacuiren vermittelt und zugleich einen 7 Centimeter langen Cylinder trägt, in den man entweder Baumwolle oder Asbest bringt. Die dritte Röhre endigt zwar auch in einen Hahn; aber dieser spitzt sich zu einem ganz kleinen Röhrchen zu, so dass die Luft in das Innere der Metallröhre nicht eindringen kann. Man operirt in folgender Weise: In den Glasballon bringt man 300—350 Grm. Wasser, 2 Grm. phosphorsaures Ammon und 0,5 Grm. Kochsalz. Nun schliesst man den Ballon mit dem Kautschukstopfen, in welchem die drei Metallröhren stecken, und bringt die darin befindliche Flüssigkeit zum Sieden, das man eine halbe Stunde unterhält und mehrmals wiederholt. Der Wasserdampf entweicht hierbei durch die drei Metallröhren, deren Hähne geöffnet sind; er vertreibt die Luft und zerstört durch seine Hitze die Keime, welche vielleicht vorhanden sind. Während das Sieden noch im Gange ist, schliesst man die drei Hähne und lässt den Apparat erkalten. Im Innern desselben bildet sich hierdurch ein luftleerer Raum, der in diesem Zustande so lange bleibt, als man will, was zum Beweise für den vollständigen Luftabschluss nothwendig ist. Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, so erhitzt man das spitzige Röhrchen des dritten Hahnes und führt es entweder in die Holvene oder in das Herz eines Kaninchens und öffnet den Hahn der Röhre. Das Blut wird sofort durch den Luftdruck in den leeren Raum getrieben, ohne selbst mit Luft in Berührung zu kommen; sind einige Tropfen eingetreten, so schliesst man den Hahn wieder. Mit Eiweis verläuft die Operation noch bequemer. Nur muss man ganz frische und unversehrte Eier nehmen. Man wäscht die Schale mit verdünnter Schwefelsäure, und bestreicht den Platz, wo die Canüle eingeführt werden soll, mit Collodium, damit ja keine Luft dazwischen treten kan. Endlich muss man auch noch keine freie Luft zutreten lassen. Zu diesem Behufe öffnet man die Hähne der beiden anderen Metallröhren. Es tritt Luft ein, aber erst, nachdem sie eine dicke Lage von gekrempelter Baumwolle passirt hat. Um ganz sicher zu sein, dass hierbei alle Keime vernichtet werden, erhitzt man die beiden mit der Baumwolle gefüllten Cylinder, wobei auch noch der Wasserdampf entweicht, der sich in Folge des Siedens hier condensirt hatte. Bei einigen Versuchen wurde statt der Baumwolle Asbest genommen, was den Vortheil gewährt, bei höherer Temperatur erhitzen zu können. — Ein kleiner Aspirator erlaubt von Zeit zu Zeit die Luft im Apparate zu erneuern, was eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Versuche bildet. Trotz all dieser Vorsichtsmaassregeln entwickeln sich in der Flüssigkeit nach Verlauf einiger Tage Vibrionen und Bakterien. Bei einer Temperatur von 25—30° trübt sich nach 3—4 Tagen die Flüssigkeit in geringem Maasse; aber man findet um diese Zeit nur moleculare Gra-

nulationen. Erst vom 8. bis 10. Tage an werden dieselben mobil; es erscheinen Vibrionen und Bakterien. Lässt man zur Controlle eine Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung wie im Ballon an der freien Luft stehen, so findet man, dass sich dieselbe viel früher verändert wie die Flüssigkeit im Ballon; auch werden die Vibrionen und Bakterien in letzterem niemals so zahlreich und so entwickelt; auch sind sie bleicher und weniger beweglich. Schüttelt man sie aber einige Zeit mit Luft, so werden ihre Bewegungen rascher. Die in den Ballons eingeschlossenen Flüssigkeiten zeigen niemals einen Geruch nach Fäulniss oder Zersetzung. Bei 15 Versuchen, welche in dieser Weise angestellt wurden, fand man nur zweimal nach Verlauf von 10 Tagen keine Bakterien. In einem dieser beiden Fälle war der Flüssigkeit eine bemerkliche Menge Zucker zugesetzt worden; im anderen hatte man nur einen einzigen Tropfen Blut in den Apparat bringen können. Der Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass die niederen kryptogamen Organismen, die Bakterien, in eiweissartigen Flüssigkeiten bei Luftabschluss spontan entstehen und sich entwickeln können. (C. r. **79**. 173; Pol. J. **213**. 449.)

Balle, Ein Beitrag zur Kenntniss der *Canditen*. Vf. hat in Folge mehrerer in Budapest vorgekommener Vergiftungsfälle Untersuchungen angestellt, über deren Resultate er berichtet. Die Zuckerart, aus welcher die meisten untersuchten Canditen bestanden, war Rohrzucker; nur selten wurde Traubenzucker von ziemlich schlechter Qualität angetroffen. Die Billigkeit seiner Waare sucht der Fabrikant durch Beimischung billiger, specifisch schwerer Zusätze, meist Schwerspath, zu erreichen. Die Qualität dieser Zusätze sowohl als jene der Farben geben nun den häufigsten Anlass zur Vergiftung der Waare, um so mehr, als dieser Industriezweig noch zum grossen Theil als Kleingewerbe von Leuten betrieben wird, die gar keine chemischen Kenntnisse besitzen, deshalb nur selten die für ihre Zwecke geeignetsten Farbstoffe auszuwählen verstehen.

Die Canditen waren mit nachfolgenden Farbstoffen gefärbt: Unter 13 rothen Farbstoffen wurde gefunden: 11 Mal Cochenilleroth und 2 Mal Fuchsin. Unter 12 blauen Farbstoffen wurde gefunden: 2 Mal Ultramarin, 1 Mal Indigcarmin, 1 Mal Anilinblau und 8 Mal Berlinerblau. — Unter 83 gelben Farbstoffen wurde gefunden: 31 Mal Chromgelb, 49 Mal Schüttgelb und 3 Mal Binitronaphtolsalz. — Unter 18 grünen Farbstoffen wurde endlich gefunden: 4 Mal Schweinfurter Grün, 8 Mal der sog. grüne Zinnober, 2 Mal Ultramaringrün und 4 Mal Saftgrün — Der von einem Pester Fabrikanten unter dem Namen „Eisengelb" bezogene Farbstoff war nichts Anderes als eine helle Nüance des Chromgelb. Eine Probe eines als „Carminsurrogat" verkauften Farbstoffes erwies sich als ein grob gepulvertes, noch stark arsenhaltiges Fuchsin. Merkwürdig ist die Anwendung der Salze der Dinitronaphtolsäure, welche unter den Namem „Safransurrogat", eine ausgebreitete Verwendung unter den Pester Fabrikanten gefunden haben. Dieser Farbstoff wird in ¼ Pfd. haltenden Blechbüchsen zu 2½ fl. ö. W. verkauft. Auf den Büchsen befindet sich eine Inschrift des Inhaltes: „Vor der Berührung mit brennenden oder glühenden Körpern sorgfältig zu schützen." — Es ist jedenfalls fraglich, ob dieses Safransurrogat zu genannten Zwecken verwendet werden darf, da über seine Wirkung auf den Organismus bisher noch keine Angaben vorliegen. Was die mineralischen Substanzen anlangt, welche sich in der Asche vorfinden, so sind dieselben in drei Gruppen zu theilen. Entweder bestehen dieselben aus dem Farbstoffe selbst, wenn dieser durch die Hitze nicht zerstört wird, oder sie stammen aus dem Farbstoff, so Thonerde aus dem Saftgrün, kohlens. Kalk aus Schüttgelb etc., oder endlich sie sind absichtlich zum Zwecke der Herstellung einer billigeren Waare hinzugegeben worden. Unter den absichtlichen Zusätzen fand Vf. vorzüglich den schwefels. Baryt vertreten. Derselbe kann nicht als schädlich bezeichnet werden, so lange sich seine Menge in gebührenden Grenzen hält; diese Grenze genau anzugeben ist jedoch nicht möglich, da hier nicht allein der Procentsatz, sondern auch die Menge des consumirten Zuckers maassgebend ist. Es kamen aber Fälle vor, wo die ganze Zuckermasse nicht allein mit ausserordentlichen Mengen von Chromgelb gefärbt, sondern ausserdem mit so viel Schwerspath versetzt war, dass die Menge der Gesammtasche beinahe die Hälfte der gesammten Zuckermasse betrug. Der Einfluss des Zusatzes an Schwerspath auf den Preis der Waare ergiebt sich aus folgender Tabelle, welche Vf. einer renommirten Pester Fabrik verdankt:

% Schwerspath	Preis bei Handarbeit fl. ö. W. pro Ctr.	Preis bei Maschinenarbeit fl. ö. W. pro Ctr.
0	44	39
2	43	38
4	42	37
6	41	36
8	40	35
10	39	34

Daraus wird ersichtlich, dass die Nothwendigkeit der Zusätze einzig u. allein im Interesse des Zwischenhändlers liegt, vorzüglich bei jener Waare, welche beim Kleinverkaufe

ihren Preis nicht ändert, mag sie nun rein oder mit Zusätzen versehen sein. Gewinnsucht der Zwischenhändler, die grosse Anzahl der Kleinfabrikanten und die unwissenschaftliche Bildung der meisten derselben, das sind die Hauptursachen, welche in diesem Industriezweige zu so grossem Unfuge geführt haben. Es ist nicht vorauszusetzen, dass die Anwendung giftiger Farben absichtlich geschehen sei, während die Anwendung der Beschwerungsmittel nur absichtlich geschieht. Dem gegenwärtig verbreiteten Uebel kann demnach in Zukunft kaum anders als durch belehrend verfasste Vorschrift über die Qualität der anzuwendenden Farben vorgebeugt werden, während die erlaubte Menge des als Beschwerungsmittel anzuwendenden Schwerspathes auf höchstens 8 p. c. zu normiren wäre.

Als solche für die Canditenfärberei zu empfehlende Farbstoffe wären vielleicht die folgenden zu nennen:

Blau: Ultramarin, Berlinerblau, Indigcarmin, Flechtenblau;
Gelb: Gelber Ocker, Schüttgelb, Purée, Dinitronaphtol (?);
Grün: Grüner Ultramarin, Grünerde, Saftgrün, Chromoxyde;
Roth: Carmin;
Metallfarben: Echtes Blattgold und Blattsilber.

Auf Anilin- sowie Theerfarben überhaupt ist hier absichtlich keine Rücksicht genommen, weil unter diesen zu obigem Zwecke nur einige, und auch nur im reinsten Zustande, also die theuersten Sorten derselben, sich eignen. Die Möglichkeit, billigeres Fuchsin zu bekommen, könnte leicht zur Anwendung der arsenhaltigen führen. (Pol. J. **213.** 440.)

7. Analytische Chemie.

Ferd. Fischer, Ueber die *Bestimmung der Salpetersäure.* Vf. stellt zunächst die verschiedenen über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten zusammen und giebt sodann folgende Anweisung zur Ausführung der Probe. Reines Indigotin wird nach der in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie **6.** 411 gegebenen Vorschrift durch Reduction von Indigo mit Traubenzucker, Alkohol und Natronlauge und Oxydation durch Luft bereitet. Eine Lösung desselben in conc. Schwefelsäure hat sich nach des Vfs. Beobachtungen 2 Jahre lang unverändert erhalten. Zu 5 C.-C. einer verdünnten Indigotinlösung und 30 C.-C. reiner Schwefelsäure lässt man unter Umschütteln so lange eine Salpeterlösung von bekanntem Gehalte (im Liter etwa 0,5 Grm.) zufliessen, bis die schön blaue Farbe der Flüssigkeit eben in ein schwaches Grün übergeht. Die Indigotinlösung wird dann passend so weit verdünnt, dass 1 C.-C. derselben 0,0025 Milligrammäquivalent oder 0,2525 Milligrm. salpeters. Kalium entspricht. Selbstverständlich muss man sich durch Controlversuche von dem richtigen Gehalte dieser Lösung überzeugen. Zu 4 C.-C. dieser Indigotinlösung u. 20 C.-C. Schwefelsäure lässt man in derselben Weise von dem zu untersuchenden Wasser aus einer in 0,1 C.-C. getheilten Bürette bis zur schwach grünen Färbung zufliessen. Da 4 C.-C. Indigotinlösung 0,01 Milligrammäquivalent Salpetersäure entsprechen, so giebt 10 dividirt durch die Anzahl der verbrauchten C.-C. Wasser die Milligrammäquivalente Salpetersäure, welche in einem Liter enthalten sind. Waren z. B. 4 C.-C. Wasser erforderlich, so enthält 1 Liter 2,5 Milligrammäquivalente Salpetersäure, entsprechend 252,5 Milligrm. salpeters. Kalium. Giebt bei der Vorprüfung, welche nie zu unterlassen ist, 1 Tropfen des betr. Wassers mit Brucin und Schwefelsäure nur eine hell violette Färbung, so werden 2 C.-C., bei sehr geringer Färbung nur 1 C.-C. Indigotin angewendet. Sind mehr als 8 C.-C. Wasser erforderlich, so werden 100 C.-C. auf 20 C.-C. eingedampft, und hiermit wie gewöhnlich verfahren. Das Volumen der Schwefelsäure muss stets mindestens doppelt so gross sein als das Volumen der Indigotinlösung und des Wassers zusammen; die Temperatur darf nicht unter 110° sinken. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, aus der Vorprüfung die passende Indigotinmenge zu ersehen und die ganze Bestimmung in kaum 5 Minuten auszuführen, ohne grössere Fehler als 1—3 p. c. befürchten zu müssen. (Pol. J. **213.** 423.)

O. Follenius, Beiträge zur Kenntniss des *Cadmiums*, insbesondere zur *quantitativen Bestimmung* desselben. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 272.)

R. Lucas, Ueber die Prüfung des *rohen Anthracens.* (Chem. N. **30.** 190.)

Fil. Hess, Untersuchung des *Sprengöles.* (Ztschr. anal. Chem. **13.** 257.)

A. Heintz, Die *Zuckerbestimmung der Rüben.* (Ztschr. anal. Chem. **13.** 262.)

A. Gawalovski, Apparat zur schnellen *Wasserbestimmung* in hygroskopischen organischen Substanzen. (Ztschr. anal. Chem. **13.** 267.)

G. Sire, Apparat mit constantem Niveau zur Pipettenfüllung bei der *Gay-Lussac'schen Silberprobe.* (Ztschr. anal. Chem. **13.** 306.)

8. Technische Chemie.

L. Gruner, Ueber die *Heizkraft und Classification der Steinkohlen.* (Schluss.) (Pol. Journ. **213**. 430.)

Th. Wegler, *Rothe Tinte zum Zeichnen der Wäsche.* Man verdünnt Hühnereiweiss mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und rührt dieses Gemenge mit einem Glasstabe so lange lebhaft um, bis es gehörig Schaum bildet. Dann filtrirt man durch feine Leinwand und mischt fein zerriebenen Zinnober aufs innigste mit dem Filtrate, wodurch man bei genügendem Zusatze des Zinnobers eine dickliche Flüssigkeit erhält. Diese trägt man auf die zu zeichnende Wäsche mit einem Federkiele auf u. überfährt nach dem Trocknen die Rückseite der beschriebenen Stelle mit einem heissen Plätteisen, wodurch das Eiweiss coagulirt und die Schriftzüge auf dem Gewebe dauerhaft fixirt werden, so dass sie von Seife, Alkalien und Säuren nicht angegriffen werden. Diese Tinte lässt sich in einem gut verschlossenen Glase lange aufbewahren, ohne den suspendirten Zinnober abzuscheiden. (Pharm. Centralh. **15**. 367.)

Ueber die chemischen Functionen des Glover-Thurmes der Schwefelsäurefabriken,

von

Fr. Vorster.

(Schluss.)

1. Versuch. Die Zersetzungsflasche enthielt 200 C.-C. nitrose Schwefelsäure, welche durch Einleiten von salpetriger Säure in reine concentrirte Schwefelsäure hergestellt war. Durch das Sicherheitsrohr der Schwefligsäure-Entwickelungsflasche wurde ein Strom von Kohlensäuregas längere Zeit durch alle Theile des Apparates geleitet, bis die Luft aus demselben völlig verdrängt war. Darauf wurde die in der Zersetzungsflasche befindliche nitrose Schwefelsäure auf eine Temperatur von 120° (der Temperatur der aus dem Glover-Thurm auslaufenden denitrirten Säure) erhitzt. Sobald die Entwickelung der schwefligen Säure begann, liess Vf. in die Woulfe'sche Flasche Sauerstoff eintreten. Es entwickelten sich in der Zersetzungsflasche vollkommen farblose Dämpfe, die sofort beim Zusammentritte mit dem Sauerstoff in der Woulfe'schen Flasche roth wurden. Die Farbe der nitrosen Schwefelsäure ging in ein prachtvolles Smaragdgrün über, nach einiger Zeit in Roth, welches bis zur Undurchsichtigkeit dunkel wurde. Im Zusammenhange mit diesen Farbenerscheinungen stand die Gasentwickelung. Beim dunkelsten Roth war dieselbe am stärksten und stiegen in der gesammten Säure kleine Bläschen auf. Nach halbstündiger Einwirkung der schwefligen Säure wurde die Farbe der in der Zersetzungsflasche befindlichen Säure hell; die Gasentwickelung hörte nach der Entfärbung auf. Es wurde nun die Einleitung von schwefliger Säure unterbrochen und längere Zeit ein Kohlensäurestrom durch alle Theile des Apparates geleitet, um sämmtliche absorbirbaren Nitroverbindungen in die Kalilauge zu führen. Erhalten wurden 213 C.-C. denitrirte Schwefelsäure von 139° Tw. = 1,695 spec. Gew. Da die Säure vor dem Versuche ein spec. Gew. von 1,75 gehabt hatte, war eine Verdünnung erfolgt; offenbar waren die Gase nicht trocken gewesen. Die Säure war vollkommen von Nitroverbindungen befreit, so dass die ersten Tropfen Chamäleonlösung eine Rothfärbung bewirkten.

Die Bestimmungen der Nitroverbindungen bei diesem Versuche wurden nach der Pelouze'schen Methode ausgeführt. Die durch Anwendung dieser Methode mit reinem Kalisalpeter erhaltenen Resultate waren jedoch nicht vollkommen übereinstimmend; dieselbe wurde deshalb bei den späteren Versuchen nicht wieder angewendet. Immerhin mögen jedoch die Resultate des ersten Versuches angeführt werden, um ein

Bild der Zersetzung zu geben. 5 C.-C. nitrose Schwefelsäure wurden nach der Winkler'schen Methode mit viel Schwefelsäure verdünnt, diese in eine grössere Menge ausgekochten kalten Wassers gegossen, so dass keine Nitroverbindungen entwichen, mit Ammoniak neutralisirt, die salpetrige Säure durch Chlor zu Salpetersäure oxydirt und das Chlor in einem Kolben mit senkrechter langer Glasröhre weggekocht. Angewendetes Doppeleisensalz 5,937 Grm. Nach der Oxydation im Pelouze'schen Apparate waren 42,2 C.-C. Zehntelnormalchamäleonlösung erforderlich, demnach 4,249 Grm. Eisensalz verbraucht, entsprechend 0,137 Grm. $N_2O_3(NO_3)$ in 5 C.-C. oder 5,48 Grm. in 200 C.-C.

Der Inhalt der Absorptionsflaschen auf 500 C.-C. gebracht und in einem aliquoten Theile die N_2O_3 in gleicher Weise bestimmt, wie bei der nitrosen Schwefelsäure, ergab 2,46 Grm. N_2O_3. Also enthalten

in der angewendeten nitrosen Schwefelsäure	5,48 Grm.	N_2O_3
absorbirt in der Kalilauge	2,46 „	N_2O_3
Verlust	3,02 Grm.	N_2O_3

oder 55,1 p. c.

Die Eisenvitriollösung der letzten Flasche war unverändert geblieben, also kein Stickoxyd- oder Salpetrigsäuregas verloren gegangen. Es zeigt dieser Versuch neben obigem Verluste an Nitroverbindungen auch die Reduction der in der nitrosen Säure enthaltenen salpetrigen Säure oder Untersalpetersäure mindestens zu Stickoxyd, da die in der Zersetzungsflasche entwickelten Gase farblos waren, sowie die Bildung von Schwefelsäure (wenigstens theilweise) nach der Gleichung $N_2O_3 + SO_2 = N_2O_2 + SO_3$.

2. Versuch. Alle Bestimmungen von Nitroverbindungen wurden von nun an nach der Methode Siewert-Harcourt ausgeführt, also die Nitroverbindungen durch Zink und Eisen in alkalischer Lösung in Ammoniak verwandelt, und in Normalschwefelsäure aufgefangen. Die Stickstoffverbindungen wurden sämmtlich auf N_2O_5 (NO_5) berechnet. Es gewährt diese Methode den Vortheil, dass es gleichgültig ist, ob in den zu untersuchenden Verbindungen Stickoxyd, salpetrige Säure, Untersalpetersäure oder Salpetersäure enthalten ist; alle liefern die äquivalente Menge Ammoniak.

Der beim ersten Versuche angewendete Apparat wurde in der Weise abgeändert, dass statt der ersten Waschflasche eine U-Röhre eingeschaltet wurde, deren Schenkel mit schwefelsaurem Natrium in Stücken, der untere gekrümmte Theil aber mit conc. Schwefelsäure beschickt war. Statt Kalilauge wurde zur Absorption starke Natronlauge angewendet und die Absorptionsflaschen auf vier vermehrt. Die Zersetzungsflasche enthielt 100 C.-C. reiner nitroser Schwefelsäure. Sobald die Temperatur der Zersetzungsflasche auf 120° gestiegen war und die Entwickelung der schwefligen Säure begonnen hatte, färbte sich die nitrose Säure gelb, dann fast momentan tief grün bis zur Undurchsichtigkeit, darauf tief roth, sodann prachtvoll blau. Das Blau wurde nach halbstündiger Einwirkung der schwefligen Säure lichter; die Farbe ging in Grün über und schliesslich wurde die Säure wieder farblos.

Das entwickelte, mit der schwefligen Säure aus der Zersetzungsflasche tretende Gas war farblos, wurde aber beim Sauerstoffzutritte in der Woulfe'schen Flasche sofort braunroth. Die Absorption der Gase in der ersten Absorptionsflasche war höchst energisch, so dass die Temperatur derselben bis auf 100° stieg. Die Farbe der Eisenvitriollösung der letzten Flasche blieb unverändert, also waren kein Stickoxyd oder salpetrige Säure unabsorbirt verloren gegangen. Die Menge der denitrirten Säure betrug wieder 100 C.-C., das spec. Gew. war jedoch 1,79 statt 1,75 vor dem Versuch. Es hatte sich also Schwefelsäure gebildet. Die Säure war frei von Nitroverbindungen, so dass die Chamäleonlösung sofort Rothfärbung bewirkte.

10 C.-C. von der in der Zersetzungsflasche angewendeten nitrosen Säure wurden mit concentrirter Schwefelsäure und viel Wasser verdünnt, mit reiner Natronlauge übersättigt und eingedampft; in der rückständigen Salzmasse die Nitroverbindungen.

Zur Sättigung des abdestillirten Ammoniaks wurden 7,9 und 8,1 C.-C. Normalschwefelsäure verbraucht, im Mittel 8 C.-C. entsprechend 4,32 Grm. N_2O_5 in 100 C.-C. nitroser Schwefelsäure. Der Inhalt der Absorptionsflaschen wurde auf 1 Liter gebracht und in je 100 C.-C. die Nitroverbindungen nach der Siewert-Harcourt'schen Methode bestimmt; es waren 5,3 und 5,5 C.-C. Normalschwefelsäure, im Mittel 5,4 C.-C. erforderlich, entsprechend 2,916 N_2O_5 in der gesammten Natronlauge.

Die angewendeten nitrosen Säuren enthielten

Nitroverbindungen entsprechend . . .	4,32 Grm. N_2O_5
von der Natronlauge absorbirt . . .	2,916 Grm. N_2O_5
Demnach Verlust	1,414 Grm. N_2O_5

oder 32,5 p. c.

Vorstehende beide Versuche constatiren demnach, dass reine schweflige Säure auf nitrose Säure von 120° einwirkend die Stickstoffverbindungen des Sauerstoffes in der letzteren theilweise weiter wie bis zu Stickoxyd reduciren, dass diese Reduction also theilweise bis auf Stickoxydul oder Stickstoff gehen muss. Es war bei diesen Versuchen der Sauerstoff ausgeschlossen gewesen; anders konnte nun das Resultat sein, wenn wie im Glover-Thurme Sauerstoff zugegen war, und zwar in einer Menge, welche mehr als genügte, um alles Stickoxyd in salpetrige Säure zu oxydiren.

Um die dann eintretenden Erscheinungen zu studiren, wurde als

3. Versuch der Apparat in folgender Weise abgeändert: Die in der ersten Flasche entwickelte schweflige Säure trat aus dem Ü-Rohre in die oben erwähnte Woulfe'sche Flasche, wo sie mit atmosphärischer Luft gemischt wurde; der Boden dieser Flasche war mit conc. Schwefelsäure bedeckt. Darauf erst traten die gemengten Gase in die auf 120° erhitzte nitrose Schwefelsäure der Zersetzungsflasche ein. Die Absorption der schwefligen Säure und Nitroverbindungen geschah wie vorher in vier Natronlauge enthaltenden Absorptionsflaschen. Das spec. Gew. der nitrosen Schwefelsäure war 1,769. 100 C.-C. enthielten so viel Nitroverbindungen, als 2,754 Grm. N_2O_5 entsprechen.

Hiervon wurden 100 C.-C. in die Zersetzungsflasche gebracht, mit der Entwickelung von SO_2 und Zuführen von Luft in die Woulfe'sche Flasche begonnen u. die Zersetzungsflasche langsam erhitzt. So lange die Temperatur 100° nicht überschritt, veränderte sich die Farbe der nitrosen Säure nicht und es war keine Entwickelung rother Dämpfe wahrnehmbar. Die Temperatur wurde auf 140° erhöht u. die schwefligsaure Entwickelung beschleunigt.

Die Farbe der Säure ging nun zuerst in stahlblau, dann in tiefblau über; es entwickelten sich heftig Bläschen in der Flüssigkeit. Die Farbe der über letzterer befindlichen Gase war braunroth. In dem zur ersten Absorptionsflasche führenden weiten Glasrohre bildeten sich krystallinische Abscheidungen (Bleikammerkrystalle), was bei den vorigen Versuchen nicht geschehen war. Nach halbstündiger Einwirkung der gemischten Gase erblasste die Farbe und blieb hellgelb. Der Versuch wurde unterbrochen und längere Zeit langsam Luft durch den Apparat geleitet, um alle absorbirbaren Gase zu lösen. Die Eisenvitriollösung war wieder hell geblieben.

Der Inhalt der Zersetzungsflasche wurde gemessen; er betrug 102 C.-C., das spec. Gew. der Säure war 1,776.

Da eine Schwefelsäure von 1,776 spec. Gew. einem Gehalte von 84 p. c. H_2SO_4, eine solche von 1,769 einem Gehalte von 83,2 p. c. H_2SO_4 entspricht, so hatte sich

— unter Berücksichtigung der Volumvermehrung und da 1,57 Grm. N_2O_3 verflüchtigt waren — (2,754—0,5288 Grm. N_2O_5) 3,81 Grm. H_2SO_4 gebildet.

Bei der Bestimmung der noch in der denitrirten Säure enthaltenen Stickstoffverbindungen wurden bei Anwendung von 25 C.-C. derselben 2,4 C.-C. Normalschwefelsäure durch das abdestillirte Ammoniak gesättigt, entsprechend 0,1296 Grm. N_2O_5 oder in 102 C.-C. 0,5288 Grm. N_2O_5.

Die Natronlauge der Absorptionsflaschen enthielt im Mittel 0,6143 Grm. N_2O_5 entsprechende Nitroverbindungen.

Enthalten in der angewendeten nitrosen Säure Nitroverbindungen entsprechend		2,754 Grm. N_2O_5
Von der Natronlauge absorbirt	0,6143 Grm. N_2O_5	
Noch in der denitrirten Säure enthalten	0,5288 „ „	1,1431 „ „
	Verlust	1,6109 Grm. N_2O_5

oder 58,5 p. c.

Also auch bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoffe (atmosphärischer Luft) ist die Reduction weitergehend als zu Stickoxyd.

Es war von Interesse zu erfahren, ob ein gleicher Verlust auch bei Anwendung von im Grossen im Gay-Lussac'schen Condensationsapparate erhaltener nitroser Schwefelsäure stattfinde; Vf. arbeitete deshalb beim

4. Versuch mit gewöhnlicher nitroser Säure vom Gay-Lussac-Thurm. Die Farbe derselben ist schmutzigbraun von organischen Materien, Holzfasern etc. herrührend. Das spec. Gew. war 1,75. Die in 100 C.-C. enthaltenen Nitroverbindungen entsprachen 3,456 $N_2O_5(NO_5)$. Die Anordnung des Apparates war wie vorher. Beim Erhitzen wurde die Farbe der nitrosen Säure lichter, und es schied sich schwefelsaures Blei aus. In der Zuleitungsröhre zur ersten Absorptionsflasche fand starke Bildung von Schwefelsäure, Kammerkrystallen und salpetriger Säure statt. Der über der nitrosen Säure befindliche Theil der Zersetzungsflasche war fortwährend mit rothen Dämpfen gefüllt. Das Verhältniss der Zuleitung von Luft und schwefliger Säure war wie 2 zu 1. Nach anderthalb Stunden wurde der Versuch unterbrochen, die Eisenvitriollösung war unverändert geblieben. Der Inhalt der Zersetzungsflasche betrug nach dem Versuch 100 C.-C., das spec. Gew. war auf 1,77 gestiegen. Die Glasröhren der Zersetzungsflasche wurden mit Schwefelsäure ausgespült, so dass das Gesammtvolum der denitrirten Säure nun 115 C.-C. betrug, welche 0,472 Grm. N_2O_5 entsprechend Nitroverbindungen enthielten.

Der Inhalt der fünf Absorptionsflaschen hatte soviel Stickstoffverbindungen aufgenommen, als 1,593 Grm. N_2O_5 entsprechen.

Angewendet zur Denitrirung entsprechend		3,456 Grm. N_2O_5
Nicht ausgetrieben	0,472 Grm. N_2O_5	
Absorbirt durch Natronlauge . .	1,593 Grm. N_2O_5	2,065 Grm. N_2O_5
	Verlust	1,391 Grm. N_2O_5

oder 40,25 p. c.

5. Versuch. Um zu sehen, welchen Einfluss auf die Zersetzung eine Erhöhung der Temperatur in der Zersetzungsflasche haben würde, wurde der vorige Versuch wiederholt, jedoch zwischen den fünf mit Natronlauge gefüllten Absorptionsflaschen und der Flasche mit Eisenvitriollösung eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure eingeschaltet und die Temperatur der nitrosen Säure auf 180° gehalten. Dieselben Erscheinungen wiederholten sich. Die nitrose Säure wurde beim Einleiten der mit Luft gemischten schwefligen Säure dunkler, rothe Dämpfe traten sowohl in der Zersetzungsflasche wie in der ersten Absorptionsflasche auf; nach 10 Minuten langer Einwirkung wurde die Farbe bis zur Undurchsichtigkeit dunkelbraun und es begann

eine starke Gasentwickelung in der Flüssigkeit. Kammerkrystalle und blaue salpetrige Säure zeigten sich in der zur ersten Absorptionsflasche führenden Röhre. Nach weiteren 17 Minuten wurde die Farbe wieder heller; nach einer Stunde hörte sowohl die Entstehung rother Dämpfe als die Bläschenbildung auf. Der Versuch wurde unterbrochen und längere Zeit atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet. Während der ganzen Zeit der Zersetzung war an der Ausgangsröhre der letzten, Eisenvitriol enthaltenden Flasche keine Spur von Stickoxyd oder salpetriger Säure durch den Geruch wahrzunehmen; die Eisenvitriollösung selbst war unverändert geblieben. Die Schwefelsäure der vorletzten Absorptionsflasche wurde durch den ersten Tropfen zugefügter Chamäleonlösung roth gefärbt. Es war also mit Sicherheit anzunehmen, dass alle absorbirbaren Gase gelöst waren. Nachdem die Stickstoffverbindungen in der denitrirten Säure und der Natronlauge der Absorptionsflaschen wie früher bestimmt worden waren, stellte sich das Resultat, wie folgt:

In der zur Denitrirung angewendeten nitrosen Säure waren enthalten		3,4560 Grm. N_2O_5
In der Natronlauge absorbirt .	0,8910 Grm. N_2O_5	
Zurückgeblieben in der denitrirten Säure	0,2176 Grm. N_2O_5	1,1086 Grm. N_2O_5
	Verlust	2,3474 Grm. N_2O_5

oder 67,9 p. c.

Dieser Versuch konnte als vollständig maassgebend für die Verluste im Glover-Thurm gelten.

Bemerkenswerth erscheint, dass der Verlust an nitrosen Verbindungen im Zusammenhange mit der Temperatur der nitrosen Säure während der Einwirkung der schwefligen Säure steht. Je höher die Temperatur der nitrosen Säure, desto grösser die Verluste an Nitroverbindungen.

Der Verlust, resp. die Reduction der Nitroverbindungen der nitrosen Säure, konnte nur auf der Bildung 1. von Stickoxydul, 2. von Stickstoff, 3. von Stickoxydul und Stickstoff zugleich beruhen, denn jede höhere Oxydationsstufe des Stickstoffes wäre von der Natronlauge oder der concentrirten Schwefelsäure absorbirt worden. Welcher von oben erwähnten Körpern gebildet worden war, sollte der nächste Versuch entscheiden. Zugleich war es von Interesse zu erfahren, ob die Menge der gebildeten Körper und die directe Bestimmung derselben mit den indirect gefundenen Verlusten übereinstimmten.

6. Versuch. Die nitrose Schwefelsäure wurde in der Weise dargestellt, dass mittels eines Aspirators ein Theil der Ausgangsgase eines Kammersystems durch reine concentrirte Schwefelsäure geleitet wurden. Das spec. Gew. der so erhaltenen nitrosen Schwefelsäure betrug 1,832. Die Stickstoffverbindungen von 100 C.-C. derselben entsprechen 2,646 und 2,592 — im Mittel also 2,619 Grm. N_2O_5.

200 C.-C. dieser Säure wurden der Zersetzung unterworfen. Vier Flaschen mit Natronlauge, zwei mit concentrirter Schwefelsäure dienten zur Absorption der entstehenden gasförmigen Verbindungen. Die Ausgangsröhre der letzten Absorptionsflasche mündete in den Hals einer $2^1/_2$ Liter fassenden, mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser gefüllten und in ein Gefäss mit dem gleichen Wasser umgekehrten Flasche. Vor Beginn des Versuches war längere Zeit reiner Sauerstoff durch den ganzen Apparat geleitet worden, um alle atmosphärische Luft zu verdrängen. Nach dem Anzünden der unter der Schwefligsäure-Entwickelungsflasche und der Zersetzungsflasche befindlichen Brenner wurde die Farbe der nitrosen Säure zunächst gelb, ging darauf in Grün über und blieb während der Dauer des Versuches blaugrün. 10 Minuten nach Anfang der Entwickelung der SO_2 wurden die Endgase in oben beschriebener Flasche aufgefangen. Es wurde das Verhältniss der sich mit Sauerstoff

mischenden SO_2 wie 2 zu 1 regulirt und die Temperatur der nitrosen Säure auf 135° gehalten. Es erfolgte Bildung von Bleikammerkrystallen, salpetriger Säure etc., wie bei den vorigen Versuchen; die Bildung der rothen Dämpfe war jedoch nur schwach. Nachdem die Farbe der nitrosen Schwefelsäure bleibend gelbgrün geworden war, wurde der Versuch unterbrochen, die Endgase nicht mehr aufgefangen und Sauerstoff bis zum Erkalten der denitrirten Säure durch den Apparat geleitet. Das Volum der Säure betrug 202 C.-C., das spec. Gewicht war unverändert geblieben; es hatte also eine geringe Bildung von $H_2SO_4(HO,SO_3)$ stattgefunden. Die darin enthaltenen Stickstoffverbindungen entsprechen 3,067 Grm. N_2O_5. Die beiden letzten Absorptionsflaschen mit conc. Schwefelsäure enthielten keine Nitroverbindungen. In der Natronlauge der vier ersten Absorptionsflaschen waren nur Nitroverbindungen entsprechend 0,135 Grm. N_2O_5 enthalten.

Demnach in 200 C.-C. der angewendeten nitrosen Säure Nitroverbindungen entsprechend		5,238 Grm. N_2O_5
Absorbirt durch Natronlauge	0,135 Grm. N_2O_5	
Nicht zersetzt zurückgeblieben	3,067 „ „	3,202 „ „
	Verlust	2,036 Grm. N_2O_5

oder 39,92 p. c.

In der mit Wasser gefüllten $2^1/_2$ Literflasche waren 2 Liter Gas aufgefangen worden. Dasselbe war farblos. Mittels eines vorher mit reinem Sauerstoffe gefüllten, dann ausgepressten Gummiballes wurde eine gewisse Menge des Gases ausgezogen und in eine Eudiometerröhre mit Quecksilber gedrückt. Der Barometerstand war 714 Mmtr., die Temperatur 12°, die Höhe des inneren Gasvolumens betrug 427 Mmtr., die Differenz zwischen dem inneren und äusseren Quecksilberspiegel 106 Mmtr.

Nach der Absorption des sämmtlichen Sauerstoffes in der Eudiometerröhre durch eine alkalische concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kalium betrug die Höhe des inneren Gasvolumens 124,5 Mmtr. und die Differenz des inneren und äusseren Quecksilberspiegels 411 Mmtr; der Barometerstand war 711 Mmtr., die Temperatur 11°. Mit Berücksichtigung dieser Veränderungen betrug demnach der absorbirte Sauerstoff 85,55 p. c.

Das durch pyrogallussaures Kalium nicht absorbirbare Gas konnte nur Stickstoffoxydul oder Stickstoff oder ein Gemisch derselben sein. Um zu entscheiden, welches dieser Gase vorhanden war, wurde reiner getrockneter Wasserstoff in die Eudiometerröhre gelassen. Die Höhe des inneren Volumens der Gase betrug jetzt 259 Mmtr., die Differenz der Quecksilberspiegel 276 Mmtr.; die Temperatur war 12°, der Barometerstand 711 Mmtr.; die Höhe des inneren Volumens betrug nach dem Durchschlagen des Funkens 253 Mmtr., die Differenz der Quecksilberspiegel 281 Mmtr., der Barometerstand 711 Mmtr. und die Temperatur 9°.

Die Differenz ist so gering, dass dieselbe wohl in Beobachtungsfehlern lag und dass somit keine Volumverminderung stattgefunden hatte. Es war also kein Stickstoffoxydul vorhanden und konnte der durch pyrogallussaures Kalium nicht absorbirte Rest nur Stickstoff sein. Die Zusammensetzung des am Ende des Zersetzungsapparates aufgefangenen Gases war somit Stickstoff = 14,45 p. c. und Sauerstoff = 85,55 p. c.

Wie erwähnt, waren 2 Liter Gas aufgefangen worden. Man konnte annehmen, dass im Anfange der Zersetzung etwa $^1/_2$ Liter fortgegangen war, so dass die Gesammtmenge der entwickelten Endgase $2^1/_2$ Liter betrug, welche bei einem Gehalte von 14,45 Volumprocent Stickstoff 361 C.-C. Stickstoff enthielten. Der indirect ge-

fundene Verlust hatte 2,036 Grm. N_2O_5 betragen, entsprechend 0,527 Grm. Stickstoff, welche ein Volum von 420 C.-C. einnehmen. Die direct gefundene Menge Stickstoff war 361 C.-C., die Differenz also so klein, dass man sie auf die Fehlerquellen der Analysen und volumetrischen Bestimmungen zurückführen kann.

Die Erfahrungen der Praktiker stimmen mit dem Resultate vorstehender Untersuchungen überein. Es ist eine alte Wahrnehmung, dass, wenn die Schwefelkiesbrenner, resp. die Schwefligsäuregase sehr heiss werden, der Verbrauch an Salpeter bedeutend steigt. Man lässt jetzt in England in vielen Fabriken die Schwefligsäuregase nicht mehr direct auf die Mischung von Salpeter u. Schwefelsäure im Salpeterofen einwirken, sondern entwickelt die salpetrigen Dämpfe in einem geschlossenen Ofen, welcher nur durch die heissen Schwefligsäuregase umspült wird, während die salpetrigen Dämpfe nicht durch den Glover-Thurm gehen, sondern direct in die Kammern treten.

Diese Versuche bestätigen also die Beobachtungen Kuhlmann's über die Wirkung der schwefligen Säure auf das Stickoxyd und die salpetrigen Dämpfe.

Auch in den Gasen, welche den Glover-Thurm verlassen, wurde kein Stickoxydul gefunden. Eine Bestimmung des im Glover-Thurme aus Reduction von Nitroverbindungen entstandenen Stickstoffes ist deshalb unmöglich, weil die Menge der in die Kiesbrenner eintretenden atmosphärischen Luft variabel ist und sich der Stickstoff der Luft dem aus Nitroverbindungen entstandenen beimischt.

Fassen wir nun die Resultate vorstehender Untersuchungen zusammen, so ergiebt sich bei einem Glover-Thurme, dessen Seitenwände etwa 3 Mtr. lang sind u. dessen innere Höhe etwa 9 Mtr. misst, dass

1. die Verdampfung von Wasser pro 24 Stdn. ca. 1400 Kilogrm. beträgt;

2. die Bildung von Schwefelsäure in derselben Zeit zu 550 — 600 Kilogrm. $H_2SO_4(HO,SO_3)$ anzunehmen ist;

3. die Menge der verdampften Schwefelsäure auf 3,5—4 p. c. der durch den Thurm herabfliessenden Schwefelsäure veranschlagt werden kann;

4. zwar eine befriedigende Denitrirung der eingeführten nitrosen Schwefelsäure durch den Strom der heissen Schwefligsäuregase erreicht, jedoch

5. eine beträchtliche Menge Stickstoffverbindungen des Sauerstoffes zu Stickstoff reducirt wird, und die Grösse dieser Reduction (zwischen 40 und 70 p. c.) mit der zunehmenden Temperatur der nitrosen Schwefelsäure, resp. der Schwefligsäuregase zunimmt.

Es ist einleuchtend, welcher bedeutende praktische Nutzen aus einer richtigeren Behandlung der nitrosen Schwefelsäure gezogen werden kann. Es würde sich zunächst empfehlen, den Glover-Thurm nur zur Concentration der Kammersäure zu benützen, für welchen Zweck er sich vorzüglich eignet und immer bedeutenden Werth behalten wird. Die Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure sollte jedoch nicht mehr darin vorgenommen werden und scheint Vf. der von deutschen Fabrikanten befolgte Weg, nämlich die directe Einführung der nitrosen Säure in die Kammer nach vorheriger Mischung mit Wasser, der richtigere.

Man kann annehmen, dass in englischen Fabriken, welche mit Gay-Lussac- und Glover-Thurm arbeiten, der Verbrauch von Salpeter circa 5 p. c. der Menge des verbrannten Schwefels beträgt. Nehmen wir an, dass nur in der Hälfte der englischen Fabriken mit diesen Apparaten gearbeitet wird, dass also jährlich 400000 Tonnen Pyrite mit Hülfe derselben zur Schwefelsäureproduction verwendet werden, so würde sich (die Menge des verbrannten Schwefels zu 45 p. c. angenommen) der Salpeterverbrauch auf 9000 Tonnen jährlich stellen.

Gelänge es nun, durch eine richtige Behandlung der nitrosen Schwefelsäure den Salpeterverbrauch auf 3 statt 5 p. c. des verbrannten Schwefels zu reduciren, so würden 3600 Tonnen od. 3,600000 Kilogrm. Natronsalpeter jährlich in England erspart werden.* (Pol. J. 213 411 und 506.)

* In dem Berichte über die Wiener Weltausstellung des Moniteur scientifique ist angegeben, dass die erheblichen Anlage- und Reparaturkosten des GLOVER-Thurmes gegen seine Anwendung in der Schwefelsäurefabrication sprechen. JOHN GLOVER (Wallsend, 26. August 1874) schreibt dagegen an die Redaction von DINGLER's polytechn. Journal: „Ein Thurm, welchen ich hier in Arbeit stehen habe, wurde im Januar 1868 für etwa 450 Pfd. Sterl. (9000 Mark) errichtet. Derselbe ist seitdem in ununterbrochenem Betriebe gewesen und hat nun etwa 70 Pfd. Sterl. (1400 Mark) Reparaturkosten verursacht. Während dieser Zeit hat er über 78000 Tonnen (à 1000 Kilogrm.) Säure bis zum spec. Gew. von 1,750 concentrirt und denitrirt, ohne jede Verwendung von Kohlen oder anderem Brennmateriale, nur durch Verbrennen von 15400 Tonnen Pyrit. Der Thurm befindet sich in voller Thätigkeit und wird voraussichtlich noch viele Jahre arbeiten. Es ist mir bekannt, dass oft weit ungünstigere Resultate erzielt wurden; die Schuld daran hat jedoch stets in der Construction und Handhabung des Apparates gelegen — nicht im Principe desselben."

Kleine Mittheilungen.

Zur Theorie der Verwesung; von TRAUBE und GSCHEIDLEN. In der am 13. Februar abgehaltenen Sitzung der medicinischen Section der „Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur" sprach MORITZ TRAUBE über die in Gemeinschaft mit GSCHEIDLEN angestellten Versuche über „Fäulniss und den Widerstand der lebenden Organismen gegen dieselbe." Ueber die Ursache der Fäulniss sind zwei Hypothesen aufgestellt worden: 1. von LIEBIG, welcher sie davon herleitet, dass, wenn die Lebenskraft die organischen Verbindungen zu beherrschen aufgehört hat, der Stickstoff der Eiweisskörper vermöge seiner Affinität zum Wasserstoffe das Wasser unter Ammoniakbildung zersetzt; 2. von SCHWANN, welcher die Fäulniss der Wirkung mikroskopischer Organismen zuschreibt, die man in allen fauligen Stoffen findet. Obgleich die erste namentlich unter den Chemikern noch viele Anhänger zählt, so ist doch nur die letztere als die allein richtige zu betrachten. Es erleiden nämlich die leichtest zersetzbaren Körper wie Blut, Muskeln, Speichel, Harn, Eiweiss, Eigelb, Eiter, auch ohne vorher gekocht zu sein, selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff keine Fäulniss, wenn man Sorge trägt, den Zutritt organischer Keime von aussen her abzuhalten — ein Beweis, dass den Eiweisskörpern an sich die Fähigkeit der Selbstzersetzung abgeht. Es wurde näher auf die Burdon-Sanderson'schen Versuche eingegangen, welche darthun, dass die die Fäulniss der Thierstoffe verursachenden Mikrozoen — die Bakterien — nicht, wie man bisher annahm, hauptsächlich aus der Luft stammen, sondern vorzugsweise im Wasser vorhanden sind und an der Oberfläche aller Gegenstände haften.

Auf Grund dieser Erfahrungen haben die Vff. ein sehr einfaches, für ihre weiteren Untersuchungen sehr förderliches, vom Referenten näher beschriebenes Verfahren aufgefunden, Blut direct aus den Blutgefässen unter Abhaltung von aussen zutretender Bakterienkeime in Glasröhrchen aufzufangen. In solchen Glasröhrchen fault normales Blut selbst nach Monaten nicht. Nachdem festgestellt ist, dass die Fäulniss nur von der Einwirkung von Mikrozoen herrührt, ist auch die oft aufgeworfene, bisher unbeantwortet gebliebene Frage nach der Ursache der Widerstandsfähigkeit lebender Organismen gegen die Fäulniss — die Frage: „Animal cur vivit et non putrescit?" — in ein neues Stadium getreten Diese Widerstandsfähigkeit kann nur darin ihren Grund haben, dass die der beständigen Einwirkung jener überall verbreiteten Bakterien ausgesetzten Thierorganismen antiseptische Eigenschaften, d. h. die Fähigkeit besitzen, jene mikroskopischen Wesen und deren Keime zu vernichten. Während man bisher meist von der Voraussetzung ausgegangen war, dass faule Stoffe auch auf die Organismen septisch wirken müssten, haben die Vff. umgekehrt die Frage zu beantworten gesucht: ob und inwieweit die lebenden Thier-Organismen in ihrem Leibe Fäulniss-Bakterien zu vernichten im Stande sind. Die Versuche ergaben Folgendes:

1. Warmblüter (Kaninchen und Hunde, namentlich letztere) vertragen die Injection erheblicher Mengen bakterienhaltiger Flüssigkeiten ins Blut ohne dauernden Nachtheil. Durch diese Thatsache allein schon ist erwiesen, dass lebende Organismen sich gegen Fäulnissbakterien wesentlich anders verhalten als todte, welche durch die kleinsten Mengen jener Mikrozoen durch ihre ganze Masse hindurch in Fäulniss versetzt werden.

2. Arterielles Blut nach der oben erwähnten Methode einem Kaninchen entnommen, welchem 24 oder 48 Stdn. vorher $1^1/_2$ C.-C. bakterienhaltiger Flüssigkeit in die Jugularis injicirt worden waren, faulte selbst nach Monaten nicht — ein Beweis, dass die injicirten Bakterien innerhalb der kurzen Zeit bereits vernichtet waren.

3. Die Fähigkeit, Fäulnissbakterien unwirksam zu machen, besitzt das circulirende Blut nur bis zu einem gewissen Grade. Injection sehr grosser Bakterienmengen ins Blut überdauern Kaninchen und Hunde meist kaum 24 bis 48 Stdn. In dem kurz vor dem Tode entnommenen Blute sind dann nach obiger Methode Keime von Fäulnissbakterien nachzuweisen.

4. Welchen Bestandtheilen oder Eigenschaften das lebende Blut die Fähigkeit verdankt, Fäulnissbakterien zu vernichten, gelang den Vffn. trotz zahlreicher Versuche nicht zu ermitteln. Vermuthlich ist es der ozonisirte Sauerstoff der Blutkörperchen, welchem (ähnlich wie dem energisch wirkenden Sauerstoffe des übermangansauren Kalis) diese Eigenschaft zukommt. Gewöhnlicher (inactiver) Sauerstoff befördert, wie darauf bezügliche Versuche ergaben, die Fäulniss ungemein.

5. Nach den mitgetheilten Versuchen sind die Fäulnissbakterien nicht jene inficirenden Giftstoffe, die man bisher für so gefährlich ansah. Sie sind ihrer Wirkung nach wesentlich verschieden von den contagiösen Bakterien, welche z. B. den Milzbrand, die Pocken, die Pyämie verursachen. Die Fäulnissbakterien wirken nicht inficirend sondern, da sie sich im lebenden Organismus nicht vermehren können, nur so weit, als ihre chemische Thätigkeit reicht. Contagiös wirken nur jene Bakterien, die sich im lebenden Organismus vermehren können, und deren kleinste Menge deshalb hinreicht, eine specifische Entwickelung hervorzurufen. Nach Davaine genügt schon der hunderttausendste Theil eines Tropfens Milzbrandblut, das bekanntlich eine Bakteridie (Bacillus anthracis) enthält, um in einem gesunden Thiere Milzbrand hervorzurufen. Auf dem Umstande, dass die Fäulnissbakterien, wenn sie nicht in zu grosser Menge in den Organismus gelangen, in diesem zu Grunde gehen, beruht der Bestand der gesammten organischen Welt. Vermehrten sie sich in den lebenden Thieren ebenso leicht wie in den todten oder wie die Milzbrand-Bakterien in den lebenden Warmblütern, so würden die Thiere bei der enormen Verbreitung der Fäulnisskeime der Fäulniss zu keiner Zeit entgehen können, und ein Thierleben wäre überhaupt undenkbar.

6. Der Gegensatz der Fäulnissbakterien gegen die contagiösen zeigt sich auch darin, dass erstere die letzteren vernichten. Es ist durch zahlreiche Beobachtungen erwiesen, dass contagiöse Stoffe durch Fäulniss unschädlich gemacht werden.

7. Auch in dem Magensafte besitzen die höheren Thiere ein mächtiges Antisepticum. Fäulnissbakterien, seiner Wirkung ausgesetzt, werden getödtet, wie daraus hervorgeht, dass sie sich dann in Pasteur'scher Lösung, einem ihre Entwickelung höchst begünstigenden Medium, nicht mehr vermehren. (Allgem. Ztg. 1874; Pol. J. 212. 352.)

Technische Notizen.

Ueber die Färberei indigblauer Küpen-Waare mit Anwendung von Präparat (Zinkstaub), von Georg Leuchs. Der Stoff, welcher bei dieser Art der Färberei die Lösung des Indigos vermittelt, ist das „Präparat". Dasselbe wird in den Zinkhütten als Neben- oder Zwischenproduct in den Vorstössen (Allongen) der Zink-Destillirgefässe erhalten und führt auch die Namen Zinkstaub, Zinkgrau, Zinkmehl. Für seine Verwendung zur Herstellung der Indigküpe hat besonders sein grosser Gehalt an metallischem Zink und die ausserordentlich feine Zertheilung desselben Werth. Das Präparat besteht nämlich aus: 89 bis 91 p. c. metallischem Zink, 8 bis 10 p. c. Zinkoxyd, 0,10 p. c. Eisen, 0,23 p. c. Blei nebst etwas Kohle, Spuren von Cadmium und Arsen.

Da der Zinkstaub, sowie er aus der Hütte kommt, mehr oder weniger metallisches Zink in grösseren Stücken enthält, und diese für den erwähnten Zweck nahezu werthlos sind, dagegen leicht auf metallisches Zink verarbeitet werden können, so thut man gut, sie durch Absieben von dem eigentlichen staubförmigen Zinkgrau zu trennen. So behandeltes Präparat fühlt sich zart an, ist von bläulichgrauer Farbe und ohne Metallglanz, welchen es erst durch Drücken mit einem harten Gegenstande annimmt, Es erleidet, in viel Wasser vertheilt, nahezu keine Veränderung; geringe Mengen von Wasser wirken dagegen auf grössere Mengen von Zinkstaub sehr heftig ein, ebenso feuchte Luft. Das metallische Zink geht hierbei in Oxyd über; das Präparat wird dann weiss, meist steinhart und hat seinen Werth zum Lösen des Indigos grösstentheils verloren. Selbst gewöhnliche trockne Luft wirkt allmälig oxydirend ein; daher erfährt der Zinkstaub bei längerem Lagern eine Gewichtszunahme von mehreren Procenten.

Wässerige Lösungen von salzsaurem, schwefelsaurem oder kohlensaurem Kali, Natron, Ammoniak oder Kalk wirken um so mehr, je concentrirter sie sind, ferner rascher in der Wärme, die Kalksalze am besten in der Siedhitze, auf das Präparat ein. Es entsteht Zinkoxyd in Verbindung mit etwas Säure (basisches Zinkoxydsalz) und ätzendes Kali, Natron, Ammoniak oder Kalk, welche etwas Zinkoxyd auflösen, mit Ausnahme des Kalks, von dem ein Theil mit dem Zinkoxyd eine unlösliche Verbindung eingeht.

(Schluss folgt.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 47. **Chemisches** 25. November 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Der Antheil der Bakterien am Fäulnissprocesse, insbesondere der Harnfäulniss, von ARNOLD HILLER. — Kleine Mittheilungen. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Rob. Eötvös, Ueber die *Intensität der wahrgenommenen Schwingungen bei Bewegung der Schwingungsquelle und des Beobachters.* (Pogg. Ann. **152.** 513.)

W. Beetz, Ueber die *Darstellung von Magneten auf elektrolytischem Wege.* (Pogg. Ann. **152.** 484.)

A. Müller, Die *Rollsteinrücken.* (Pogg. Ann. **152.** 482.)

E. Hagenbach, Wirkungen eines *Blitzschlages* am Martins-Kirchthurme in Basel. (Pogg. Ann. **152.** 639.)

J. C. Poggendorff, Bemerkung zur *Elektromaschine.* (Pogg. Ann. **152.** 512.)

N. Schiller, Einige experimentelle Untersuchungen über *elektrische Schwingungen.* (Pogg. Ann. **152.** 535.)

C. Fromme, Die *Magnetisirungsfunction einer Kugel aus weichem Eisen.* (Pogg. Ann. **152.** 627.)

E. Edlund, Erwiderung auf die von HERWIG gemachte Bemerkung zu dem Aufsatze: „Ueber die *Natur der Elektricität*". (Pogg. Ann. **152.** 643.)

J. Wiesner, *Welche Strahlen des Lichtes zerlegen bei Sauerstoffzutritt das Chlorophyll?* Die Versuche des Vfs. haben zunächst ergeben, dass die Behauptung BARANETZKY's (Bot. Z. 1871. 193), die Geschwindigkeit der Chlorophyllzersetzung sei bei gleicher Helligkeit von der Brechbarkeit der wirksamen Strahlen unabhängig, unrichtig ist. Die Beobachtungen lehren ferner, dass die Strahlen im Roth, welche zwischen den Frauenhofer'schen Linien B und C liegen, nicht, wie man nach LOMMEL's Auseinandersetzungen (C.-Bl. 1871. 705) vermuthen sollte, die relativ grösste, Chlorophyll zerstörende Kraft besitzen; denn wäre dem so, so müsste sie hinter einer normalen Chlorophyllösung, in welcher die Strahlen B—C ausgelöscht sind, viel langsamer vor sich gehen, als hinter einer Lösung von Aesculorcein, welche blos die Strahlen von B—C durchlässt, denn gerade der umgekehrte Fall fand Statt. Auch GERLAND's Angabe (C.-Bl. 1871. 737), dass die rothen u. violetten Strahlen bei der Chlorophyllzersetzung am stärksten betheiligt sind, kann nicht als richtig angesehen werden. Vielmehr lehren die Beobachtungen des Vf's., dass der von SACHS aufgestellte, von ihm aber nicht näher begründete Satz: dass die am meisten leuchtenden Strahlen des Lichtes, also die gelben und beiderseits benachbarten, am raschesten die Zersetzung von Chlorophyllösungen hervorrufen, richtig ist.

Diese und andere Beobachtungen lassen annehmen, dass alle vom Lichte abhängigen chemischen Vorgänge im Chlorophyllkorne, nämlich Entstehung u. Zerstörung von Chlorophyll und Assimilation der Kohlensäure und des Wassers, am raschesten durch die am meisten leuchtenden Strahlen vollzogen werden und alle sichtbaren Antheile des Spectrums die Fähigkeit haben, diese Functionen auszuüben, während die durch das Licht hervorgerufenen mechanischen Wirkungen auf die Pflanze vorwiegend den sogenannten chemischen Strahlen des Lichtes zuzuschreiben sein dürften. (Pogg. Ann. **152.** 496.)

E. Zöllner, Ueber ein einfaches *Ocularspectroskop für Sterne.* (Pogg. Ann. **152.** 503.)

H. Klein, Ueber die Anzahl der *Bilder* bei zwei gegen einander geneigten *Planspiegeln*. (Pogg. Ann. **152**. 506.)

L. Bleekrode, Apparat zur Demonstration der Eigenschaften von *Dämpfen*. (Pogg. Ann. **152**. 634.)

Bichat, Ueber das *Drehungsvermögen der unterschwefelsauren Salze*. Vf. bestätigt die Angabe Pape's (Pogg. Ann. **139**. 124), dass die Hyposulphate von Kali, Blei, Kalk und Strontian (entgegen den früheren Beobachtungen de Senarmont's) wirklich Drehvermögen besitzen. Er findet, wenn das Drehvermögen des Quarzes zu 100 angenommen wird, das des Kalisalzes = 40, das des Bleisalzes = 21 u. das des Strontiansalzes = 8. Er stimmt auch darin mit Pape überein, dass die Krystalle des Kalisalzes nicht zweiaxig sind, wie es Rammelsberg und Gmelin angaben, sondern einaxig, dem regulären Hexagonalsysteme angehörend. Dagegen ist es Bichat geglückt, die von Pape geleugnete Hemiëdrie (die sonst nach allgemeiner Erfahrung immer mit einem Drehvermögen verknüpft ist) durch Auffindung kleiner plagiëdrischer Facetten auch bei den Hyposulphaten, namentlich dem Kali- u. Bleisalze, nachzuweisen. Wenn die grossen Krystalle des Kalisalzes von Natur keine hemiëdrischen Flächen zeigen, so, sagt Vf., besitzen sie dieselben gewiss im Innern, denn sie lassen sich nach dem Verfahren von Pasteur künstlich immer leicht hervorrufen. (Pogg. Ann. **152**. 644.)

3. Anorganische Chemie.

G. C. Wittstein, Ueber eine neue Verunreinigung der käuflichen *Ammoniakflüssigkeit*. Auf eine solche wurde Vf. durch Entstehung einer rosenrothen Färbung bei der Vermischung einer farblosen salpeters Lösung mit weniger Ammoniak aufmerksam. Dies scheint auf einen der Anilinrothbildung ähnlichen Vorgang zu deuten. Alle oder fast alle jetzt im Handel vorkommende Ammoniakflüssigkeit wird aus Gaswasser dargestellt, das auch kleine Mengen Anilin, Toluidin etc. enthält, welche bekanntlich durch Oxydation eine Reihe der schönsten rothen Farben liefern. Diese folgen bei der Reinigung des Gaswassers dem Ammoniak in alle weiteren Verbindungen und verbleiben schliesslich in der Ammoniaklösung in so erheblichen Spuren, dass sie durch ihre ausserordentlich stark färbenden Oxydationsproducte erkannt werden können. Dass diese Röthung der Ammoniakflüssigkeit durch die Salpetersäure, also die Entstehung der anilinrothähnlichen Farbe, nicht öfter beobachtet ist, kommt daher, dass die salpetersaure Lösung mit Ammoniak meist nicht partiell gesättigt, sondern damit übersättigt wird. Setzt man aber zu der sauren Flüssigkeit gleich einen Ueberschuss des Alkalis, so tritt keine Färbung ein; und hat eine solche in Folge partieller Sättigung stattgefunden, so verschwindet sie bei weiterem Zusatze bis zur Uebersättigung sofort wieder und die Flüssigkeit behält nur noch einen schwachen Stich ins Gelbliche. (Pol. J. **213**. 512.)

P. Ebell, Der *Kupferrubin* und die verwandten Gattungen von Glas. Forts. u. Schluss. (Pol. J. **213**. 401. 497.)

G. Köthe, Ueber Plessy's *Chromgrün*. Im Jahre 1873 hatte der polytechnische Verein in Carlsruhe aus dem Gebiete der chemischen Technologie folgende Preisaufgabe gestellt: „Die Vorschrift, welche Mathieu Plessy (C.-Bl. 1863. 576) zur Erzeugung einer grünen Chromfarbe giebt, ist unklar. Seine Angaben sind zu präcisiren und es ist festzustellen, ob aus den von ihm benützten Rohmaterialien eine grüne Farbe von einfacher, vielleicht durch eine chemische Formel ausdrückbarer Zusammensetzung zu erhalten ist." Die folgenden Versuche wurden angestellt, um diese Aufgabe zu lösen.

Plessy's Vorschrift lautet: Man löse in 10 Kilogrm. siedenden Wassers 1 Kilogrm. saures chromsaures Kali auf, füge 3 Liter Calciumphosphat und darauf 1,25 Kilogrm. Zucker zu. Es entsteht eine lebhafte Gasentwickelung nach einiger Zeit, welche man durch Uebergiessen des Schaumes mit Wasser mässigt. Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich der grüne Farbstoff abgesetzt, der durch Decantiren und Auswaschen gereinigt wird etc." Diese Angabe ist deshalb unklar, weil Plessy nicht sagt, was er als Calciumphosphat bezeichnet. Man kann darunter eine gesättigte Lösung von dem in Wasser allein löslichen sauren Calciumphosphat verstehen. Ein unter dieser Voraussetzung ausgeführter Versuch, bei dem eine aus gutem Superphosphate mit kaltem Wasser hergestellte gesättigte Lösung benützt wurde, führte zu keinem günstigen Resultate. Es entstand dabei ein schmutzig olivengrüner Schlamm, der ausser Chromphosphat auch Calciumphosphat und die braune Verbindung von Chromoxyd und Chromsäure enthielt. Durch Digeriren dieses Niederschlages mit Phosphorsäure wurde derselbe schöner grün gefärbt, während Chromsäure frei wurde. Aus dieser Beobachtung folgt, dass die nach der obigen Annahme angewandte Phosphorsäuremenge nicht genügte, dass man vielmehr die Verhältnisse der Rohmaterialien so wählen muss, dass möglichst alles Chromoxyd im Entstehungsmomente an Phosphorsäure treten kann. 1 Molekül Kaliumparachromat ($K_2Cr_2O_7$ oder $KO,2CrO_3$) liefert, wenn es durch Zucker zu Chromoxyd und Kali reducirt wird, 1 Molekül Chromoxyd und 1 Molekül Kali. Diese brauchen zu ihrer Neutralisation 3 Molekül Phosphorsäurehydrat. Da nun in einer wässerigen Lösung von saurem Calciumphosphate beim Erhitzen das Salz

nach der Gleichung $CaH_4P_2O_8 = CaHPO_4 + H_2PO_4$ (2[CaO,2HO,PO_5]=2 CaO,HO,PO_5 + 3 HO, PO_5) zerfällt, so müssen auf 1 Molekül Kaliumparachromat wenigstens 3 Molekül des sauren Calciumphosphates vorhanden sein.

Weissgebrannte Knochen wurden mit Salzsäure so behandelt, dass ein kleiner Rest der Asche ungelöst blieb. Die Lösung enthielt nachher in 100 C.-C. 6,5 Grm. P_2O_5 (PO_5). Bei der Darstellung der grünen Farbe wurden 10 Grm. Kaliumparachromat benützt; diese sind nach den obigen Verhältnissen im Stande 7,1 Grm. P_2O_5 zu neutralisiren. Eine solche Menge Phosphorsäure ist in 109,2 oder rund 110 C.-C. der obigen Lösung enthalten. 10 Grm. Kaliumparachromat, 110 C.-C. der Phosphatlösung und 2 Grm. Zucker wurden in 100 C.-C. Wasser gelöst und das Ganze zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Kohlensäureentwickelung bildete sich hier schnell ein schön hellgrün gefärbter körniger Niederschlag. Dieser wurde mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Bei 120 bis 130° verlor er alles nicht chemisch gebundene Wasser. Sodann wurde die Substanz in Salzsäure (in welcher sie nach dem Trocknen sehr schwer löslich war) aufgelöst, die Lösung mit Natronlauge übersättigt und nach Zusatz von Natriumhypochlorit (unterchlorigsaures Natron) gekocht. Nur Calciumphosphat blieb hier ungelöst. In gewöhnlicher Weise wurden in der Lösung Chrom und Phosphorsäure bestimmt. Danach enthielt die Farbe:

17,82	p. c.	Calciumphosphat ($CaHPO_4$ oder 2 CaO,HO,PO_5)
67,29	„	Chromphosphat ($CrPO_4$ oder Cr_2O_3,PO_5)
14,15	„	Wasser
99,26	p. c.	

Bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit, welche diesen Farbstoff geliefert hatte, bildeten sich noch weitere Niederschläge, die aber immer heller, immer reicher an Calciumphosphat und immer weniger schön wurden.

Durch die obige Analyse wird indessen nicht die Zusammensetzung der einzigen brauchbaren grünen Farbe angegeben, welche aus den genannten Rohmaterialien erhalten werden kann. Schwanert (Muspratt's Chemie, deutsche Bearbeitung 2. Aufl. 2. 671.) theilt mit, dass Plessy's Grün aus einem Gemisch von Chromphosphat, Calciumphosphat und Chromoxydhydrat bestehe. Eine solche Zusammensetzung kann der Niederschlag nur haben, wenn die vorhandene Phosphorsäure nicht ausreicht zur Neutralisation des Chromoxydes. Dann liegen wesentlich die Verhältnisse vor, wie bei dem zuerst oben erwähnten Versuche, nur müsste dahin gewirkt werden, dass alle Chromsäure zersetzt würde. Bei einem neuen Versuche wurde deshalb die Menge des Zuckers grösser genommen — und zwar auf 24 Grm. Kaliumparachromat 8 Grm. Zucker und 200 C.-C. der oben erwähnten Phosphatlösung benützt. Jetzt entstand, auch bei nicht zur Neutralisation genügender Phosphorsäure, ein körniger grüner Niederschlag, der indess in trockenem Zustande bei weitem nicht das Feuer besass, als der oben analysirte. Mit Wasser vollständig ausgewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet, zeigte diese graugrüne Farbe die Zusammensetzung:

40,76	p. c.	Chromphosphat,
2,50	„	Chromoxydhydrat
21,64	„	Calciumphosphat
12,50	„	Kaliumphosphat (K_2HPO_4 oder 2KO,HO,PO_5)
21,72	„	Wasser
99,12	p. c.	

Es sei besonders darauf hingewiesen, dass es nicht möglich war, das Kaliumphosphat durch Wasser auszuwaschen; es muss dieser Körper in Form eines Doppelphosphates in der Farbe enthalten sein.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass in Plessy's Vorschrift unter Calciumphosphat eine Auflösung von Calciumphosphat in Salzsäure zu verstehen ist, und dass man von dieser Lösung eine genügende Menge anwenden muss, um alles Chromoxyd an Phosphorsäure binden zu können. Aus der Untersuchung ergiebt sich auch, dass die unter diesen Verhältnissen erhaltene grüne Farbe nicht von constanter Zusammensetzung ist, dass dieselbe vielmehr aus einem veränderlichen Gemische von Chromphosphat und Calciumphosphat unter Umständen auch Kaliumphosphat und Chromoxydhydrat bestehe. Einfache Molecularverhältnisse finden zwischen den die Farben bildenden Salzen nicht statt.

Wie oben erwähnt, bekommt man die feurige hellgrüne Farbe nach Plessy's Vorschrift, wenn man möglichst dahin wirkt, das Chrom an Phosphorsäure zu binden. Wenn die Phosphorsäure von dem Calciumsalze genommen wird, geht immer eine bedeutende Menge von Calciumphosphat in die Farbe ein. Es wurde versucht, ob es nicht gelinge ein intensiver gefärbtes Product zu erhalten, wenn unter sonst gleichen Verhältnissen statt der Lösung von Calciumphosphat eine solche von Phosphorsäure benützt würde. Die Mischung von Kaliumparachromat, Zucker und Phosphorsäure gestand beim Erwärmen nach der Reduction der Chromsäure zu einer Gallerte, die zu einer schwarzgrünen Masse eintrock-

nete. Löste man aber diese Gallerte in wenig Salzsäure und versetzte die Lösung mit Kalium- oder Calciumcarbonat, so entstanden, während die Flüssigkeit noch sauer reagirte, hellgrüne körnige Niederschläge, welche als in Wasser unlösliche Verbindungen von Chromphosphat mit Kalium- resp. Calciumphosphat erkannt wurden. Diese Combinationen werden im Laboratorium der polyt. Schule zu Carlsruhe näher untersucht. (Pol. J. **214**. 59.)

4. Organische Chemie.

A. Zeller, Zur Darstellung des *Glykols*. Vf. hat die von Demole beschriebene Methode (C.-Bl. 1874. 356), welche darin besteht, dass Aethylenbromid mit Alkohol und essigs. Kali erhitzt wird, wiederholt und kein Glykol, sondern nur Monacetylglykol erhalten. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 268.)

H. Kolbe theilt mit, dass auch in seinem Laboratorium von Abbot diese Methode geprüft worden ist und zwar mit dem gleichen negativen Resultate. Dagegen hat Abbot die andere Angabe Demole's über die Bildung von Glykol durch anhaltendes Sieden einer Mischung von 47 Grm. Aethylenbromid, 26 Grm. einfach essigs. Glykoläther und 60 Grm. 80grädigen Alkohols richtig befunden. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 270.)

A. Zeller und **G. Hüfner**, Eine neue Darstellungsweise des *Glykols*. Die Beobachtung Demole's (C.-Bl. 1874. 356), dass beim Kochen von Aethylenbromid mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali unter anderen Producten der Reaction Essigsäure und Essigsäureäther auftreten (eine Beobachtung, die der Eine der Genannten bestätigt fand) führte die Vff. zu der Vermuthung, dass die Anwendung sowohl des essigs. Kalis, wie des Alkohols der Gewinnung des reinen Glykols hinderlich sei, und dass es räthlich sein möchte 1. eine wässerige Salzlösung anzuwenden, 2. ein solches Salz, dessen frei werdende Säure nicht so stark zur Aetherbildung geneigt sei, wie die Essigsäure. Die Vff. wählten reines kohlens. Kali. In der That erhielten sie reinsten Glykol, nachdem 1 Molekül von diesem Salze, in der erforderlichen Wassermenge gelöst, mit 1 Molekül Aethylenbromid nur 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht worden. Der Siedepunkt des gereinigten Productes lag bei 194° (corr.) Die Vff. werden den Gegenstand noch ferner verfolgen. (J. prakt. Chem. [N F.] **10**. 270.)

V. v. Lang, Ueber *Glycerinkrystalle*. Vf. hat aus der Glycerinfabrik von K. Sarg krystallisirtes Glycerin erhalten in so grossen Exemplaren, dass er die Winkel durch das Anlegegoniometer messen konnte. Er giebt die Resultate dieser Messungen in einem ausführlichen Berichte Krystallsystem rhombisch. Elemente: a: b: c=1: 0,70: 0,66. Formen 100. 011. 101. 111. (Pogg. Ann. **152**. 637.)

F. Schwarze, Ueber *Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren*. In der Absicht, das Triphenylphosphin zu gewinnen, wollte Vf. auf Anregung Carstanjen's den noch nicht bekannten Phenyläther der Tetrasulphophosphorsäure $PS(SC_6H_5)_3$ darstellen und diesen dann der Einwirkung entschwefelnder Agentien unterwerfen. Wenn diese Versuche auch nicht den gewünschten Erfolg hatten, so haben sie doch zur Darstellung verschiedener Phenyläther der geschwefelten Phosphorsäuren geführt. *Monosulphophosphorsäure-Phenyläther*. 3 Molekül Phenol und 1 Molekül Phosphorsulphochlorid wurden in einer Kochflasche vermischt und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierbei entwichen Dämpfe von Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten des Productes und der Behandlung desselben mit Natronlauge war die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher in heissem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten weisse nadelförmige Krystalle ab, welche die Formel $PS(OC_6H_5)_3$ hatten; die Reaction entspricht somit der Gleichung:

$$3C_6H_5OH + PSCl_3 = PS(OC_6H_5)_3 + 3HCl.$$

Der so erhaltene Phenyläther der Monosulphophosphorsäure bildet kleine weisse nadelförmige Krystalle, welche — dem Lichte ausgesetzt — sich roth färben, aber die rothe Färbung wieder verlieren, wenn sie der Einwirkung des Lichtes entzogen werden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich bei längerem Stehen besonders schön ausgebildete Krystalle ab Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 49°. Geschmolzen stellt der Körper ein gelbes Oel dar, welches nicht ganz unzersetzt flüchtig ist und dessen Siedepunkt höher liegt als der des Queksilbers. Aus der alkoholischen Lösung des Körpers fällt Thalliumoxydullösung den Schwefel in Form von Schwefelthallium aus; die restirende alkoholische Flüssigkeit scheidet beim allmäligen Verdunsten des Lösungsmittels schöne Krystalle ab, welche ihrer Form und Bildungsweise zufolge jedenfalls phosphors. Phenyl darstellen. Durch Kochen mit Wasser wird der Aether nicht verändert; ebenso wenig wird derselbe durch concentrirte Salpetersäure angegriffen. Rothe rauchende Salpetersäure bewirkt eine theilweise Oxydation unter Abscheidung eines rothen Oeles, das jedenfalls ein Nitroproduct des Körpers ist. Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure unter gleichzeitigem Erwärmen und Druck erfährt der Aether vollständige Oxydation. *Disulphophosphorsäure-Phenyläther*. Beim Erhitzen von Phenol mit Fünffach-Schwefelphosphor bildet sich nicht allein Phenylenmerkaptan, sondern es wird diese Reaction

auch zur Darstellung von Phenylsulphid, welches bei 292° siedet, benutzt. Das Product enthält aber auch Substanzen, deren Siedepunkte noch höher liegen, und es konnte deshalb die Gegenwart des Phenyläthers der Disulphophosphorsäure in diesen höher siedenden Producten um so mehr erwartet werden, als der Siedepunkt des Körpers — analog denen der übrigen Aether — höher liegen wird, als der des Quecksilbers. Die Trennung des Schwefelphenyls vom Phenyläther wurde durch Einwirkung von Quecksilberchlorid versucht. Nachdem das über 200° siedende Oel durch Behandeln mit Natronlauge von den sauren Aethern befreit und alsdann mit Wasser gewaschen worden war, wurden alkoholische Lösungen von Quecksilberchlorid und des Oeles vermischt. Es entstand ein gelbrother Niederschlag, welcher Quecksilber, Schwefel und organische Substanz enthielt; aus dem alkoholischen Filtrate wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Quecksilberchlorid entfernt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, und das hierdurch ausgefallene Oel mit wässriger Natronlauge und dann mit Wasser behandelt. Es resultirte so ein fast farbloses Oel von neutraler Reaction, welches weder von selbst noch bei Anwendung künstlicher Mittel in den krystallinischen Zustand überging. Der Geruch des Körpers, sowie der Umstand, dass sein Siedepunkt höher liegt als der des Quecksilbers, sprechen dafür, dass derselbe ein Analogon der Phenyläther der Mono-, Tri- und Tetrasulphophosphorsäure ist, während die entsprechende Bildung des Aethyläthers der Disulphophosphorsäure darauf hinweist, dass der Körper in der Hauptsache nichts Anderes ist als der Phenyläther der Disulphophosphorsäure. Die Resultate der Analysen des Oeles stimmen jedoch mit den von der Formel $PS_2O_2(C_6H_5)_3$ verlangten Zahlen nicht überein, und es scheinen sich demnach bei der Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Phenol die Aether mehrerer Sulphophosphorsäuren zu bilden, welche von einander nicht getrennt werden können. Der Phenyläther der Trisulphophosphorsäure scheint jedoch in dem Oel nicht enthalten zu sein, da dasselbe, mit Wasser erwärmt, saure Reaction nicht annimmt. *Trisulphophosphorsäure-Phenyläther.* Derselbe wurde durch Kochen von 3 Molekül Phenylmerkaptan mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid dargestellt. Hierbei entwich Chlorwasserstoff, und man erhielt ein dunkelrothes Oel, welches, nachdem es mit Natronlauge behandelt und alsdann mit Wasser gewaschen war, in Alkohol gelöst wurde. Aus dieser kalt gesättigten alkoholischen Lösung setzten sich bei längerem Stehen wohl ausgebildete Krystalle, anscheinend monokline Prismen, ab, welche der Analyse zufolge die Zusammensetzung $PO(SC_6H_5)_3$ besassen. Die Krystalle schmelzen bei 72° und sind unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Der Körper ist nicht unzersetzt flüchtig; sein Siedepunkt liegt höher als der des Quecksilbers. Gegen Salpetersäure verhält er sich wie seine Analogen. Dagegen zeigt dieser Aether eine merkwürdige Anomalie in Bezug auf sein Verhalten gegen Wasser. Während die übrigen Aether durch Kochen mit Wasser nicht angegriffen werden, genügt schon gelindes Erwärmen, um eine Zersetzung des Phenyläthers der Trisulphophosphorsäure herbeizuführen. Bei dieser Zersetzung nimmt das Oel saure Reaction an und das Wasser zieht aus ihm eine Säure aus. Die hierdurch erhaltene saure Flüssigkeit zersetzt die Lösungen der kohlens. Salze und bewirkt Niederschläge in Metallsalzlösungen; beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich aus dieser sauren Flüssigkeit ein Oel ab, welches in Kältemischung zu rosettenförmig gruppirten Nadeln erstarrt, die in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind, und deren Schmelzpunkt bei 40° liegt. Bei der Zersetzung bildet sich noch ein Körper von neutraler Reaction, welcher beim Behandeln der ganzen Masse mit Wasser ungelöst zurückbleibt; derselbe krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 49°. Um zu erkennen, in welcher Weise das Wasser zersetzend auf den Phenyläther der Trisulphophosphorsäure einwirkt, wurden die beiden bei der Zersetzung erhaltenen Körper der Analyse unterworfen. Die Resultate der Analyse des sauren Körpers waren nicht in Einklang zu bringen mit den Werthen, welche die Formeln $PO\begin{cases}SC_6H_5\\SC_6H_5\\SH\end{cases}$ und $PO\begin{cases}SC_6H_5\\SH\\SH\end{cases}$ verlangen, ebenso wenig stimmten die analytischen Resultate des neutralen Zersetzungsproductes überein mit den für irgend einen neutralen Aether gültigen Zahlen, woraus hervorgeht, dass sich der Phenyläther der Trisulphophosphorsäure bei gelindem Erwärmen mit Wasser zersetzt in ein in Wasser unlösliches Gemenge neutraler Phenyläther und ein in Wasser lösliches Gemisch von sauren Phenyläthern geschwefelter Phosphorsäuren. Es ist dieses Verhalten des Phenyläthers der Trisulphophosphorsäure, wenigstens in Bezug auf die Bildung von Aethersäuren, analog dem Verhalten des entsprechenden Aethyläthers. *Tetrasulphophosphorsäure-Phenyläther.* Dieser wird durch Einwirkung von Phosphorsulphochlorid auf Phenylmerkaptan erhalten nach der Gleichung

$$3\,C_6H_5SH + PSCl_3 = PS(SC_6H_5)_3 + 3\,HCl.$$

Der Aether bildet schöne, weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 86° schmelzen und unlöslich sind in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Geschmolzen stellt der Körper ein nicht unzersetzt flüchtiges gelbes Oel dar, dessen Siedepunkt so hoch liegt, dass er durch ein Quecksilberthermometer nicht mehr an-

gezeigt werden kann. Gegenüber der Einwirkung von Wasser und von Salpetersäure verhält sich dieser Körper dem Phenyläther der Monosulphophosphorsäure analog. Die den Phenyläthern geschwefelter Phosphorsäuren gemeinschaftlich zukommenden Eigenschaften sind kurz die folgenden. Diese Körper besitzen dieselben Lösungsmittel, sie haben, soweit sie rein erhalten wurden, krystallinische Form und ihre Siedepunkte liegen höher als der des Quecksilbers. Die beiden letzten Eigenschaften theilen die Phenyläther der Sulphophosphorsäuren mit dem phosphors. Phenyl. Von den Methyläthern geschwefelter Phosphorsäuren unterscheiden sich diese Körper durch ihren Aggregatzustand, durch ihre Siedetemperatur und durch die Unfähigkeit, mit Metallhaloiden, z. B. mit Quecksilberjodid, direct Additionsverbindungen einzugehen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 222.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

N. Kokscharow, Resultate der an *Aragonit-*, *Kupferkies-* und *Skoroditkrystallen* angestellten Messungen. (Bull. de l'acad. Pétersb. **19**. 558.)

Ad. Goebel, Ueber einen neuen *Eisenmeteoriten* vom Ufer der Angora aus dem Gouvernement Jenissei. Derselbe besteht aus 92,6 Eisen, nebst Spuren von Calcium, Kobalt, Kohle und unlöslichem krystallinischen Rückstande, 7,1 Nickel, 0,06 Magnesium, 0,47 Silicium, 0,16 Phosphor. (Bull. de l'acad. Pétersb. **19**. 544.)

P. Le Neve Foster, Das Vorkommen von *Schwarzkohle in der Maremma Toscanas*. (Oesterr. Ztschr. **22**. 401.)

7. Analytische Chemie.

E. Fleischer, Ueber die *Bestimmung der Weinsäure und Chromsäure* bei Gegenwart verschiedener Säuren und Basen. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 328.)

G. Schleich, Ueber die *Harnstoffbestimmung mittels unterbromigs. Natrons*. Vf. theilt einige Verbesserungen mit, die er an dem Apparate und der Methode zur Stickstoffbestimmung im Harnstoffe angebracht hat und theilt Resultate mit, welche für die Genauigkeit derselben sprechen. (J. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 261.)

J. Guhl, Ueber *Ausscheidung des Morphiums bei toxikologischen Analysen*. Um die Ausscheidung des Morphiums durch Ammoniak und Chlorammonium, sowie den so unangenehmen und schädlichen Amylalkohol zu umgehen, benutzt Vf. die Fällbarkeit des Morphiums durch doppelt kohlens. Alkalien. Das Verfahren ist folgendes: Die mit Aether so viel als möglich entfärbte saure Lösung der Alkaloide wird erwärmt und sodann mit dopp. kohlens. Kali alkalisch gemacht. Man erwärmt gelinde zur Entfernung der Kohlensäure u. schüttelt nach dem Erkalten wieder mit Aether, um die darin löslichen Alkaloide von gefälltem Morphium zu trennen. Zeigt der Aether nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr, so wird, ohne vorher zu erwärmen, durch ein kleines Filter filtrirt, der Rückstand mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen und dann das Morphium mit kochendem absoluten Alkohol gelöst. Dasselbe bildet nach dem Verdunsten vollkommen weisse, gut ausgebildete Prismen. Die Methode hat noch den Vortheil, dass Natronlauge nicht zur Anwendung kommt, welche die Lösung oft dunkler färbt, einen Theil der in Aether unlöslichen Farbstoffe in lösliche Modificationen überführt, wodurch die Alkaloide der zweiten Gruppe also verunreinigt werden und endlich dem ganzen Gemische einen unangenehmen Geruch ertheilt, so intensiv, dass Coniin und Nicotin beinahe verdeckt werden. (Ztschr. anal. Chem. **13**. 350.)

8. Technische Chemie.

K. Birnbaum, Beitrag zur Kenntniss der Wirkung eines *fetthaltigen Dampfes* auf das Seifenwasser von *Dampfkesseln*. (Pol. J. **213**. 488.)

Lockwood und **Everett,** Apparat zum *Talgausschmelzen*. (Pol. J. **213**. 493.)

E. Schering, Darstellung und Eigenschaften des *Glycerins*. (Industriebl. 1874. 237; Pol. J. **213**. 538.)

K. Birnbaum, Ueber den Gehalt der bei verschiedenen *Fettzersetzungsmethoden erhaltenen Fettsäuregemische an Neutralfett*. Vf. hat solche Fettsäuregemische aus einer Fabrik in der Nähe von Carlsruhe untersucht. Da diese Untersuchungen ausgeführt wurden, während die Fabrik ein älteres Verfahren der Fettzersetzung durch das von J. C. A. Bock (beschrieben von L. Carpenter, C.-Bl. 1872. 744) angegebene ersetzte, sind die unten mitgetheilten Zahlen geeignet, einen Beitrag zu liefern zur vergleichenden Beurtheilung verschiedener Fettzersetzungsmethoden. Das ältere Verfahren der Fabrik bestand darin, dass das ausgelassene Fett mit Wasser in ein dickwandiges Kupfergefäss eingeschlossen und das Gemisch durch directe Heizung so stark erhitzt wurde, dass im Inneren des Apparates ein Druck von etwa 14 Atmosphären herrschte. Das Fett wurde bei Gegenwart von Wasser diesem hohen Drucke zuerst 7—10 Stdn. ausgesetzt, dann gewaschen zur Entfernung des

frei gewordenen Glycerins und darauf, wenn nöthig, nochmals derselben Behandlung im Zersetzungsapparate unterworfen. Als die Untersuchungen des Vf's. ergeben hatten, dass in dieser Weise eine vollständige Spaltung der Fette in Fettsäuren und Glycerin nicht zu erreichen sei, wurden die Besitzer der Fabrik zu dem Entschlusse gebracht, diese, auch nicht ohne Gefahr durchzuführende alte Methode durch die Bock'sche zu ersetzen, bei welcher die Zersetzung der Fette durch Schwefelsäure ohne Anwendung von Druck vorgenommen wird. Die unten angeführten Zahlen zeigen, dass dieses neue Verfahren mit Recht dem älteren vorgezogen wird.

Vf. bekam die Fettsäuregemische zur Untersuchung, nachdem ihnen durch systematisches Auswaschen mit Wasser alles Glycerin entzogen war. Die Fettsäuren waren in Tafeln erstarrt zum Pressen bereit, enthielten also wesentlich Stearinsäure, Oelsäure und etwa vorhandenes Neutralfett. Directe Versuche zeigten, dass durch Kochen mit Wasser den Gemischen kein Glycerin mehr entzogen werden konnte.

Die Prüfung auf Neutralfette wurde in folgender Weise ausgeführt. Eine abgewogene Menge der Substanz wurde zunächst bei 100° getrocknet, sodann in einem tarirten Glase mit reinem Aetzkali und Wasser in der Wärme verseift. Die immer erhaltene klare Seifenlösung wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und die abgeschiedenen Fettsäuren durch Zusatz einer abgewogenen Menge vorher mit Schwefelsäure und Wasser gewaschenen, darauf getrockneten Wachses in einen nach dem Erkalten festen Kuchen geformt. Dieser Kuchen wurde nach vollständigem Erkalten von der wässerigen Lösung abgehoben, die Lösung entfernt, der Kuchen und das Glas bis zum Aufhören der sauren Reaction mit kaltem Wasser gewaschen, endlich das Gemisch von Fettsäuren und Wachs in dem Glase bei 100° getrocknet, gewogen. Die Lösung wurde mit reinem Kaliumcarbonate genau neutralisirt, dann im Wasserbade zur Trockne verdampft. Dem Kaliumsulphate entzog Vf. darauf durch absoluten Alkohol etwa vorhandenes Glycerin, verdampfte die alkoholische Lösung zur Trockne und behandelte den Trockenrückstand nochmals mit absolutem Alkohol. Der beim Verdampfen der hierbei erhaltenen Lösung bleibende Rückstand wurde, bei 100° getrocknet, ebenfalls gewogen. Er erwies sich immer als reines Glycerin, hinterliess beim Verbrennen keine Asche, löste sich in Wasser vollständig, besass den Geschmack des Glycerins, verhinderte die Fällung von Kupfer durch Aetznatron u gab beim Erhitzen mit saurem Kaliumsulphate die charakteristischen Dämpfe von Akroleïn.

a. Inländer Talg, 10 Stunden im Zersetzungsapparate bei einem Drucke von 14 Atmosphären. 8,355 Grm. verloren bei 100° 0,021 Grm. Wasser und lieferten 8,2785 Grm. Fettsäuren und 0,094 Grm. Glycerin. Um zu berechnen, wie viel Neutralfett diesem Gehalte an Glycerin entspricht, wurde angenommen, dass letzteres an Stearinsäure gebunden sei. Nach der einfachen Gleichung

$$C_3H_8O_3 + 3\,C_{18}H_{36}O_2 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O)_3O_3 + 3\,H_2O$$

binden 92 Gewthle. Glycerin 852 Gewthle. Stearinsäure und liefern 890 Gewthle. Tristearin. Demnach beschäftigen die 0,094 Grm. Glycerin 0,879 Grm. Stearinsäure und liefern 0,9093 Grm. Tristearin. Mithin war die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches folgende:

Wasser	0,0210 =	0,26 p. c.
Neutralfett	0,9093 =	10,90 „
Freie Fettsäuren	7,3995 =	88,57 „
		99,73 p. c.

b. New-Yorker Stadtfett, 7 Stunden im Zersetzungsapparate bei einem Drucke von 14 Atmosphären. 8,222 Grm. verloren bei 100° 0,032 Grm. Wasser und lieferten 8,1245 Grm. Fettsäuren und 0,122 Grm. Glycerin. Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung des Gemisches:

Wasser	0,0320 =	0,38 p. c.
Neutralfett	1,1800 =	14,37 „
Freie Fettsäuren	6,9945 =	85,17 „
		99,92 p. c.

c. Dasselbe Fett, wie unter b, zwei Mal zersetzt. 7,773 Grm. verloren bei 100° 0,0319 Grm. Wasser und lieferten 7,690 Grm. Fettsäuren und 0,105 Grm. Glycerin. Die Zusammensetzung des Fettsäuregemisches war demnach:

Wasser	0,0319 =	0,41 p. c.
Neutralfett	1,0160 =	13,08 „
Freie Fettsäuren	6,7180 =	86,44 „
		99,93 p. c.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich zunächst, dass unter den in der Technik gegebenen Verhältnissen eine vollständige Zersetzung der Fette nach der oben angedeuteten älteren Methode nicht zu erreichen ist. Sodann aber folgt auch, dass die Zersetzung der Fette eine ungleichmässige ist. In der ersten Periode der Zersetzung schreitet die Spaltung der Neutralfette viel schneller vorwärts als in den späteren. In den ersten 7 Stunden waren von dem New-Yorker Stadtfette etwa 86 p. c. zersetzt, in den zweiten 7 Stunden nur noch wenig über 1 p. c. Leider muss Vf. sich darauf beschränken, diese Thatsache hier anzudeuten, die Fabrik war durch die rasche Aenderung des Betriebes zu seinem Bedauern nicht in der Lage, ihm in bestimmten Zeitintervallen auch während der ersten Periode dem Apparate entnommene Proben zu liefern, deren Untersuchung ein genaueres Bild von dem Gange der Zersetzung gegeben haben würde.

d. Nach Bock's Methode dargestellte Fettsäuren: 5,914 Grm. verloren bei 100° 0,025 Grm. Wasser und lieferten 5,886 Grm. Fettsäuren; 3,102 Grm. hinterliessen bei der Verbrennung 0,001 Grm. Asche. Das Fettsäuregemisch besass demnach die Zusammensetzung:

Wasser	0,42 p. c.
Freie Fettsäuren	99,53 „
Asche	0,03 „
	99,98 p. c.

Es war dem Vf. nicht möglich, aus diesem Fettsäuregemische eine Spur Glycerin zu isoliren; es erwies sich also vollständig frei von Neutralfett. (Pol. J. **214**. 56.)

H. Schnitzler, Darstellung *farbloser krystallisirter Phenylsäure*. Die Darstellung von Phenol von untadelhafter Qualität wird noch immer von nur wenigen Fabriken betrieben. In einer Theerdestillation thätig, welche bedeutende Mengen Theer verarbeitet, hält es der Vf. daher für zweckmässig, folgende von ihm gefundene Darstellungsweise völlig farbloser Phenylsäure zu veröffentlichen; vielleicht wird dadurch eine allgemeinere Verwerthung der sog. carbolhaltigen Oele ermöglicht.

Trübes schwarzes sogen. Carbolnatron wurde in einer kupfernen Blase über starkem Feuer so lange (15 Kilogrm. etwa 10 Std.) erhitzt, bis das Destillat milchig wurde. Das Gesammtdestillat bestand aus Wasser, Naphtalin, Theerölen u. Phenol. Die Hauptmenge des Phenols blieb mit dem Natron verbunden als eine nach dem Erkalten feste Masse zurück. Die Maximaltemperatur des Dampfraumes war 170°; die Temperatur der flüssigen Masse wurde nicht bestimmt, muss aber bedeutend höher gewesen sein. Die Masse wurde im Kessel in Wasser gelöst und ungefähr auf das Dreifache des ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Schlamm abgesetzt; eine Probe der klaren Lösung wurde durch Wasser getrübt. Aus der Lösung wurde das Phenol durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und aus einer Glasretorte destillirt. Nach Beseitigung des zuerst übergegangenen Wassers wurde ein farbloses flüssiges Phenol von Honiggeruch erhalten, welches durch ein Körnchen Chlorcalcium oder krystallisirten Phenols in wenigen Minuten erstarrte, so dass die Krystallmasse nur eben feucht erschien. Nur das zuletzt Uebergehende zeigte etwas mehr flüssige Theile; der letzte Rest war schwach gelb gefärbt. Die Krystalle sind durch eine Bunsen'sche Pumpe, bei welcher die Luft durch Baumwolle und Chlorcalcium gereinigt ist, ohne Verlust trocken zu erhalten. Die zwischen Papier gepressten trocknen Krystalle blieben im wohlverschlossenen Glase bei mässigem Tageslichte monatelang weiss; im offenen Glase erhielten sie bald einen violeträthlichen Schein und lösten sich schliesslich zu einer gelbrothen Flüssigkeit. Die Färbung wird hier offenbar durch Einwirkung auf Staubtheilchen der Luft hervorgerufen. Auf Papier der Sonne ausgesetzt, waren die Krystalle bald spurlos verschwunden; sie besitzen demnach in trockner Luft ein starkes Verdunstungsvermögen. Im Grossen wäre die Destillation in einer schmiedeeisernen Blase mit Zinn-, vielleicht auch Blei- oder Kupferrohr auszuführen. Bei Abscheidung der Phenole durch Salzsäure muss die Neutralisation besonders sorgfältig geschehen, etwa bis zum beginnenden starken Aufbrausen, da ein Eisengehalt des Kühlrohres eine Färbung hervorrufen könnte. Damit die geschmolzene Masse bei Anfangs hoher Füllung des Kessels schliesslich leicht von den letzten Dämpfen befreit werde, um also an Zeit, Feuerung und Kesselreparatur zu sparen, ist es empfehlenswerth, ein zweites Abzugsrohr mit Ventil entsprechend tiefer anzubringen. Nicht genügend erhitztes Carbolnatron liefert ein gelb gefärbtes, unangenehm riechendes Phenol. Selbst bei grösserem Gehalte an flüssigen höheren Phenolen wird man auf diese Weise oder auch durch vorherige partielle Färbung einen grossen Theil des krystallisirten Phenols erhalten können. Die Angabe, dass geringe Mengen flüssiger Phenole die Krystallisation dauernd hindern können, scheint nur Muthmaassung zu sein; sie werden nur einen dem Lösungsvermögen entsprechenden Theil flüssig erhalten.

Das Wesentliche dieser Methode beruht also auf der Möglichkeit des völligen Verjagens, resp. Unlöslichmachens oder Verkohlens der die spätere Färbung hervorrufenden

Verunreinigungen. Ein Versuch mit phenylsaurem Kalk (mit überschüssigem Kalk) lieferte ein ungünstiges Resultat, da die Masse schwammig wurde u. deshalb die Hitze schlecht leitete, so dass die oberen Partien theerige Bestandtheile zurückhielten und mit Naphtalinblättchen durchdrungen waren. Vielleicht war der überschüssige Kalk daran schuld. (Polyt. Journ. **214.** 86.)

Der Antheil der Bakterien am Fäulnissprocesse, insbesondere der Harnfäulniss,

von

ARNOLD HILLER.

In einer früheren Arbeit* theilte der Vf. die Beobachtung mit, dass Carbolharn die Eigenschaft besitze, nicht zu faulen, trotz reichlichster Entwickelung von Fäulnissbakterien; die alkalische Zersetzung erfolge selbst nach Monaten nicht, vielmehr nehme die saure Reaction an Intensität noch zu. Er schloss daraus, dass die Bakterienvegetation im Harne vom Fäulnissprocesse unabhängig erfolgen könne, dass ihr Vorhandensein nicht nothwendig Fäulniss bedeute, ihre Lebensthätigkeit nicht immer Fäulniss bedinge. Weiterhin beobachtete Vf. bei Gelegenheit botanischer Studien, dass diluirter Harn in einem unreinen Glase schon innerhalb der ersten 20 Stunden lebhafte Bakterienentwickelung bis zur Häutchenbildung zeigte, deutliche Zeichen alkalischer Zersetzung jedoch erst am 3. Tage, nachdem bereits die ganze Flüssigkeit durch Bakterien getrübt war. Anderer Harn dagegen in einem Glase, in welchem längere Zeit Urin gefault hatte, liess schon vor Ablauf von 24 Stunden intensive faulige Zersetzung erkennen, während die bis dahin spärliche Bakterienvegetation erst am folgenden Tage einen auch makroskopisch sichtbaren Grad erreichte. Hieraus ergab sich im Gegensatze zur vitalistischen Lehre, dass auch im faulenden Urine der Grad der Bakterienentwickelung der Höhe der Zersetzung nicht immer entspricht, vielmehr beide sich zu einander in einem nahezu umgekehrten Verhältnisse befinden können.

Diese Beobachtungen wurden der Ausgangspunkt einer Reihe von Versuchen.

In einer Anzahl üblich gereinigter Flaschen wurden Harne bei warmer Sommertemperatur (Juli und August d. J.) der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, und zwar a. ganz offen, b. unter Watteabschluss, c. verkorkt mit und ohne Luftinhalt, d. nach Zusatz verschiedener Substanzen.

Das summarische Resultat der Versuche der ersten 3 Kategorien war: 1. Fäulniss erfolgte, selbst nach Verlauf von 2 Monaten, in keiner der offenen und der verkorkten Flaschen (v. LIEBIG, SANDERSON, COHN, BILLROTH), dagegen in einigen der mit Watte verschlossenen. (In letzteren Fällen liess sich jedoch die septische Infection durch die Watte, vermuthlich durch Herabfallen von Stoffen, dadurch erweisen, dass ein nach 3 Wochen noch unzersetzter Urin mit jener Watte in Berührung gebracht, in schnelle Fäulniss gerieth.) 2. In allen Harnen, auch denjenigen, welche dauernd unzersetzt blieben, liess sich schon nach wenigen Tagen ziemlich reichliche Bakterienvegetation in Kugel- und besonders Stäbchenform mikroskopisch constatiren. Dieselbe erreichte jedoch nur einen ganz bestimmten Grad, gelangte kaum zur Häutchenbildung und deutlicher Trübung und bildete bald einen dünnen pulverigen Absatz, in welchem, wie auch an der Oberfläche, Thallus- und Leptothrixformationen in ausgeprägter Form nachweisbar waren. Mit dieser Grenze erfolgte

---

*„Zur Pathogenese des Carbolharnes und Gährungserscheinungen desselben." Deutsche Klinik 1874. 4 und 5.

dauernder Stillstand der Vegetation, während welcher Zeit die Flüssigkeit vollkommen klar erscheinen kann.* Die Weiterentwickelung der Bakterien zeigte sich alle Mal davon abhängig, ob nachträglich in dem Harne faulige Zersetzung eingeleitet wird. 3. Bei offenem Luftzutritte erfolgte constant, in den verschlossenen Flaschen nach mehrmaligem Oeffnen, Entwickelung von Schimmelrasen (Penicillium gl.) und Bildung von Torulahefe, und zwar nur auf saurem Harne. In alkalisch zersetztem Harne überwog die massige Schizomycetenvegetation bei Weitem die Hefebildung, während Schimmelpilze meist ganz fehlten.

Aus der zweiten Versuchsreihe (d), in welcher die Einwirkung verschiedener Substanzen auf Fäulniss- und Bakterienentwickelung studirt wurde, hebt Vf. hervor:

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, welche beide unter Bildung eines krystallinischen Sedimentes von harnsaurem Ammoniak einer schnellen Umwandlung unterlagen, bewirkten keine merkliche Veränderung im Harne; Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt beschränkte, resp. verminderte sogar die Bakterienentwickelung (cf. Paschutin).

Phosphorsaures Natron, sowohl für sich allein als auch in Verbindung mit kohlensaurem Ammoniak, bewirkte lebhafte Bakterienvegetation bis zu undurchsichtiger Trübung, aber keine Fäulniss.

Die intensivste Entwickelung von Organismen innerhalb 24—28 Stunden bis zu vollendeter Trübung und Sedimentirung erfolgte, wenn Harn im offenen Gefässe neben oder umringt von faulenden Harnen oder in einem stark riechenden Pissoir aufgestellt wurde, während die Flüssigkeit unzersetzt, ja bis zum 15. Tage der Beobachtung intensiv sauer blieb. (Gasförmige Nahrungsmittel: CO_2 und H_3N, vermehrter Transport von Keimen.)

Zusatz einiger Bakterientropfen aus einer Isolations- oder Züchtungsflüssigkeit bewirkten schnelle Entwickelung der Organismen bis zur gewöhnlichen, dem sauren Harne eigenthümlichen Höhe; keine Fäulniss, auch nach 10 Wochen nicht.

Durch geringe Mengen conc. Nährsalzlösungen (weinsaures Ammoniak und phosphorsaures Kali) konnte die Bakterienentwickelung zur vollen Höhe der Zucht- oder Faulflüssigkeiten gesteigert werden, während der Harn unverändert sauer und aromatisch blieb.

Die alkalische Zersetzung des Harnes erfolgte dagegen mehr oder weniger schnell, wenn verschiedene, bereits in Fäulniss begriffene Substanzen, so z. B. Käse, in welchem mikroskopisch keine Bakterien constatirt werden konnten, ein Tropfen eines in der Schale gefaulten Hühnereies, das ebenfalls nicht mit Sicherheit bakterienhaltig war, das Filtrat faulenden Urins, der bräunliche, mit Harnsäure- und anderen Krystallen inkrustirte Absatz in alten Uringeschirren und endlich Krystalle von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, allerdings mit der alkalischen Flüssigkeit benetzt (reine Tripelphosphate standen Vf. nicht zur Verfügung), frisch gelassenem oder längere Zeit unzersetzt gebliebenem Harne zugesetzt wurden.

Hieraus ergiebt sich: 1. Dass in gewöhnlichem, nicht faulendem Harne Bakterien sich zu entwickeln vermögen, ohne die Zersetzung des Harns zu bewirken, und dass der jedesmalige Grad ihrer Vegetation lediglich abhängig ist von dem Vorrathe an assimilirbarem Nährmateriale, welches in frisch gelassenem Harne gewöhnlich nur in spärlicher Menge enthalten, für umfangreichere Grade der Entwickelung entweder durch künstlichen Zusatz (Versuch 2, 3, 5, II. Reihe) oder durch die Zersetzungsproducte des faulenden Harns geliefert werden muss. 2. Die Fäulniss des Harns kann mithin nicht als eine physiologische Stoffwechselerscheinung der Bak-

*Die Menge der zur Entwickelung gelangten Schizomyceten zeigte in den einzelnen Harnen Verschiedenheiten, offenbar abhängig von dem Quantum der darin gelösten und direct assimilirbaren Nährstoffe. So wurde in Harnen, welche 1 Stunde nach guter Mahlzeit gelassen wurden, die Bakterienvegetation stets reichlicher gefunden.

terien aufgefasst werden (vitalistische Lehre); vielmehr erweist die Abhängigkeit der letzteren von dem Eintritte und der Intensität der Zersetzung oder von der künstlichen Ernährung durch einfachste Verbindungen (gasförmige Stoffe, Nährsalze), dass Bakterien sich nur von den terminalen Spaltungsproducten anderer Körper zu ernähren, selbst jedoch nicht zu spalten vermögen. 3. Der Harnstoff, die Harnsäure und andere stickstoffhaltige Bestandtheile des sauren Harns bilden somit an sich, d. h. in unzersetzter Form, kein assimilirbares Nahrungsmittel für Fäulnissbakterien; ihre Umsetzung muss daher durch andere, als die nutritiven Vorgänge dieser Organismen bewirkt werden. 4. Als solche die Harnfäulniss bewirkenden Kräfte (Fermente) erweist sich eine Anzahl von organischen Stoffen wirksam, welche sich selbst bereits im Zustande der Umsetzung (Bewegung) befinden (v. Liebig), Käse, Hühnereiweiss, Harn, Harnsedimente. Die bis jetzt vorliegenden Versuche sind indess noch zu wenig zahlreich, um über Natur und Wirkungsweise solcher Fermente (etwa im Sinne der v. Liebig'schen chemischen Bewegungs- oder Contacttheorie) hinreichend sichere Schlüsse zu gestatten.

Die mitgetheilten Resultate gelten jedoch nicht allein für die Harnfäulniss, sondern zum Theil auch für andere Zersetzungsvorgänge. Das beweisen folgende Beobachtungen und Versuche:

Hühnereier, welche in der Brütung unterbrochen werden, gehen bekanntlich selbst bei völlig unversehrter Schale schnell in Fäulniss über. Dasselbe erfolgt auch nach Vf's. Versuchen bei künstlicher Bebrütung durch Ofenwärme. Desgleichen ist jeder Hausfrau bekannt, dass ganz frische Eier viel leichter in Fäulniss gerathen, wenn sie neben bereits gefaulten längere Zeit aufbewahrt bleiben. In allen solchen Fällen, die Vf. mehrfach untersuchte, hat er Bakterien mit nur einiger Sicherheit niemals nachweisen können; dagegen entwickelten sich letztere rapide nach der Eröffnung der Schale. (Ein Mal wurden in einem solchen faulen Ei, welches in feuchtem Stroh gelagert hatte, an der Innenfläche der Schale und von den Eihäuten noch überkleidet, vielfache schwärzliche bis sechsergrosse Pilzrasen eines Fadenpilzes gefunden, welcher offenbar von Aussen her durch die an dieser Stelle erweiterten und usurirten Poren der Schale mittels „Wachsthumsdruck" durchgebrochen war. Ein solcher Vorgang ist indess für die in der Luft suspendirten und nur im flüssigen Medium vermehrungs- und bewegungsfähigen Bakterien undenkbar).

Hühnereier bilden aber auch für Fäulnissversuche ein höchst geeignetes Versuchsobject: hohe Fäulnissfähigkeit der Substanz, vollkommen freier Gaswechsel mit der atmosphärischen Luft* und die Fernhaltung molecularer Stoffe aus derselben durch Filtration der Luft durch die Schale sind 3 wohl durch kaum eine künstliche Versuchseinrichtung in dieser Vollkommenheit erreichbare Versuchsbedingungen. Vf. verwerthete sie zu folgenden Experimenten: Einige (1—3) Tropfen seiner „Isolationsflüssigkeit" (C.-Bl. 1874. 11) wurden mittelst einer Pravaz'schen Spritze unter üblichen Cautelen unter die Schale in das Eiweiss getrieben, die Eier versiegelt und 14 Tage aufbewahrt; es erfolgte in 3 Fällen keine Fäulniss und keine erhebliche Vermehrung der Bakterien. Bei späterer Wiederholung der Versuche in der Weise, dass Bakterien aus Zuchtwasser in das Eigelb hineingespritzt wurden, trat schnelle und intensive Fäulniss ein; dasselbe auch, als zur Controle bakterienfreies Zuchtwasser mit derselben (vielleicht nicht ganz reinen) Spritze injicirt wurde. Diese Versuche, deren weitere Verfolgung namentlich für das Studium der Fäulnissfermente gewiss noch manche reiche Ausbeute verspricht, zeigen, dass Bakterien für sich auch im Hühnereiweiss die faulige Zersetzung nicht zu bewirken vermögen.

---

* Die Porosität der Schale demonstrirte Vf. sehr schön, als er faule Hühnereier in heisses Wasser zur Erhärtung legte: es stiegen alsbald perlende Ketten von Gasbläschen aus der Schale auf, welche einen fauligen Geruch verbreiteten. Es könnte dies Verfahren gewiss auch als Methode zur exacten Bestimmung der gasigen Fäulnissproducte (Erwärmen und Aufsammeln unter Wasser) dienen.

Die Fäulniss des angebrüteten Eies ist offenbar analog der der Zuckergährung der Stärke in keimender Gerste (Diastase). Auch in dem gewöhnlichen Käse sehen wir eine Reihe fauliger Umsetzungen vor sich gehen, ohne dass die Fäulnissbakterien im Innern desselben mikroskopisch nachweisbar sind, ja solche überhaupt nur zu vegetiren vermöchten (Wassermangel). In jeder Leiche ferner werden Parenchym- und Körperflüssigkeiten bereits zu einer Zeit „zersetzt", ja intensiv „septisch" giftig gefunden, wo oft noch keine Spur von niederen Organismen in denselben aufzufinden ist. Ebenso fand PASCHUTIN* bei seinen Fäulnissversuchen, dass ohne die Anwesenheit von Organismen (und von O) Umsetzungsproducte gebildet wurden, welche wir als wichtige Glieder des Fäulnissprocesses kennen (Schwefelalkali und Tyrosin). Wir können mithin sagen, es giebt noch eine ganze Reihe anderer unzweifelhaft fauliger Veränderungen organischer Stoffe, welche ohne Organismen erfolgen, geradeso wie es auch Gährungen giebt, welche ohne Hefezellen vor sich gehen (Buttersäuregährung, Zuckergährung der Stärke u. A.).

Viel entschiedener aber hinsichtlich der Bakterienfrage, als alle Beobachtungen und Versuche spricht ein physiologisches Argument.

Die Bakterien nähren sich — das lehrt ihr Vorkommen in faulenden Flüssigkeiten, das lehrt vor Allem ihre Züchtung — von einfachsten Verbindungen, Gasen und Salzen; sie sind unfähig, höhere organische Verbindungen, z. B. das Eiweiss der thierischen und pflanzlichen Gewebe, direct d. h. in unzerlegter Form in sich aufzunehmen, wie wir sagen, zu assimiliren. Aus dem gleichen Grunde erweisen sich diese Organismen auch durchaus unfähig, sich je innerhalb eines lebenden Gewebstheils in irgendwie ausgiebiger Weise zu vermehren (BILLROTH, HILLER). Der nutritive Stoffwechsel der Bakterien ist mithin ein synthetischer, d. h. ein aus einfachsten Verbindungen complicirter organischer Substanz aufbauender; hierin stimmen die Bakterien mit allen pflanzlichen Wesen unserer Erde überein! Der Stoffwechsel der Fäulniss hingegen ist ein reducirender, spaltender. Beide Vorgänge aber, die Spaltung und die Synthese, sind einander so diametral entgegengesetzt, wie Steigen und Fallen, wie Vorwärts- und Rückwärtsbewegung; es ist undenkbar, dass beide in einer einzigen lebensfähigen Zelle sollten vereinigt sein! Folglich kann auch nimmermehr der Vorgang der Fäulniss als eine physiologische Stoffwechselerscheinung der Bakterien aufgefasst werden, ebensowenig wie die Gährung als eine physiologische Leistung der Hefezellen (O. BREFELD, HOFMANN). Es ist völlig undenkbar, dass dieselbe Zelle, welche organische Substanz zerstört und in ihre einfachsten Elemente zerlegt, nun wieder auch die Fähigkeit besitzen sollte, organische Substanz aufzubauen, aus diesen Trümmern Eiweiss neu zu bilden.

Von v. LIEBIG an bis auf die heutige Zeit ist die Opposition gegen die vitalistische Lehre niemals erloschen. Die dagegen erhobenen Einwände stammen von keinen Geringeren als BERTHELOT, v. LIEBIG, THÉNARD, HELMHOLTZ, HOPPE-SEYLER, ihre geltend gemachten Thatsachen sind bis jetzt noch von Niemand widerlegt worden, doch ohne Zweifel wichtig genug, um wirklich gehört, um nachgeprüft zu werden. Andererseits steht auch die vitalistische Theorie bei richtiger Einsicht der Thatsachen keineswegs auf so sicherem Boden, wie man jetzt allgemein zu glauben scheint. Durch alle die vielerwähnten Versuche PASTEUR's, RINDFLEISCH's und Anderer ist strenge nur bewiesen, dass Fäulniss von aussen kommt, und dass das saprogene Ferment ein molecularer, in der Luft suspendirter oder an Gegenständen haftender Körper ist, welcher durch Filtration der Luft ferngehalten und durch Siedehitze zerstört werden kann. Dass diese Körper nun die constant in faulenden Flüssigkeiten sich vermehrenden Bakterien seien, war ein allerdings naheliegender, doch keineswegs nothwendiger oder folgerichtiger Schluss. Die durch die Versuche erwiesenen Eigen-

* Einige Versuche über Fäulniss und Fäulnissorganismen. VIRCHOW's Archiv 59. 3 u. 4.

schaften des Ferments passen gerade so auch für irgend einen anderen nicht organisirten organischen Körper, etwa für Reste und Molecüle zerfallender (faulender) pflanzlicher oder thierischer Gewebe (das vielfach verspottete „Proteïnsplitterchen"), wie sie den constanten Bestandtheil des Staubes unserer Luft bilden und welche, gerade wie getrocknete Thiersubstanzen (Häute, Fleisch), zwar an sich nicht faulen, diese Eigenschaft aber wieder erlangen, sobald sie angefeuchtet resp. in Flüssigkeiten getaucht werden. Diese oder eine andere Möglichkeit musste jedenfalls erst exact beseitigt werden, etwa durch Anwendung isolirter Bakterienkeime auf fäulnissfähige Substanzen, ehe man die Bakterien geradezu als Fäulnisserreger proclamiren und die Fäulniss als die Wirkung des Lebensprocesses organisirter Fermente hinstellen durfte. In dieser Richtung scheinen die vom Vf. inaugurirten Eierversuche (s. oben) einigen Erfolg zu versprechen.

Man sieht ohne Zweifel, dass die Lehre von der Fäulniss noch keineswegs eine abgeschlossene ist. Vielmehr scheinen alle neuerdings vorliegenden Thatsachen eine dringende Aufforderung zu enthalten, das Studium des Fäulnissprocesses, insbesondere des Fäulnissferments wieder von Neuem in Angriff zu nehmen. Möchte die vorstehende „kurze Mittheilung" einige Anregung hierzu geben. (Med. C-Bl. 1874. 833.)

Kleine Mittheilungen.

Butteruntersuchungen. In HAGER's Untersuchungen (Leipzig, Ernst Günther's Verlag) sind folgende Mittheilungen über Butteruntersuchungen gemacht:

Die Butter ist das gesammelte Fett aus der Milch der Kühe. Sie besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der Stearinsäure, Oleïnsäure, Buttersäure, dann den Glyceriden der Caprin- und Caprylsäure, ist von weisslichgelber, gelblicher oder gelber Farbe, bei mittlerer Temperatur von der Consistenz des Schweinefettes, bei geringerer Wärme hart, bei 30—35° zu einem klaren Oele schmelzend, bei ca. 20° wieder erstarrend, specifisch leichter als Wasser. Geschmack und Geruch sind mild und eigenthümlich. In Deutschland kommt sie mehr oder weniger mit Kochsalz vermischt in den Handel. Meist enthält sie noch etwas Wasser, Käsestoff und Milchbestandtheile, herrührend aus der Bereitung Durch das Aussalzen der Butter gelingt es, diese möglichst frei vom Käsestoff und den Molken zu machen. Durch das Aussalzen wird das Gewicht der Butter nicht merklich vermehrt, denn das emulsionsähnlich von der Butter aufgenommene Wasser tritt in demselben Maasse aus, in welchem die Butter gesalzen wird oder Salz aufnimmt. Der mittlere Kochsalzgehalt einer Tischbutter ist 2,5 p. c., es ist aber nicht zu übersehen, dass eine gut ausgesalzene Butter sich mit einer grösseren Menge Salz, besonders einem vorher gut ausgetrockneten Kochsalze, vermischen lässt, so dass dieses in fester Form in der Butter angetroffen wird. Theils durch den Geschmack, theils durch das Gefühl beim Durchschneiden der kalten Butter mit dem Messer ist dieser Salzüberschuss zu erkennen. Butter, welche längere Zeit aufbewahrt werden soll (Dauerbutter), erfordert einen Kochsalzgehalt bis zu 8 p. c.

Die Farbe der Butter ist im Allgemeinen die strohgelbe oder gelbe. Die letztere Farbe trifft man besonders im Frühling und Sommer an, wenn die Kühe Grünfutter erhalten (Mai- oder Grasbutter) Im Spätherbst und Winter ist die Butter meist weisslichgelb, selbst gelblichweiss. Da die Consumenten der gelben Butter den Vorzug geben, so wird sie von den Producenten gewöhnlich gefärbt, z. B. mit Mohrrüben- (Möhren-)Saft, Curcumaaufguss, Orleans, Merliton (eingesalzene Blumen von Calendula arvensis), selten mit dem Aufgusse aus Safflor, Gelbholz. Als eine Verfälschung ist diese künstliche Färbung nicht zu erachten, um so weniger als diese Farbstoffe in ungemein geringer Menge ausreichen, grössere Mengen weisslicher Butter zu färben. Orleans, von der Grösse einer Erbse genügt zum Färben von 25 Pfund Butter. Dagegen sind aus Paris Fälle der Färbung der Butter mit dem giftigen Chromgelb (Bleichromat) berichtet worden.

Verfälschungen der Butter sind Kartoffelmehl, Kartoffelbrei, Getreidemehl, Mohrrübenbrei.

Künstliche Butter wird aus dem Talge junger Rinder, frisch gepresstem Rüböle, Milchrahm, Salz, sämmtliche Substanzen in einem passenden Verhältnisse gemischt und erwärmt, in einer dem Buttern ähnlichen Weise bereitet. Es mögen noch andere Vorschriften zur Darstellung künstlicher Butter existiren, immer wird aber diese Butter allein schon durch den Geschmack und Geruch zu erkennen sein, z. B. die aus dem Amerikanischen Schweinefette bereitete sogen. Schmalzbutter.

(Forts. folgt.)

Die Verdünnung des Weingeistes, von Bezquier. Die nachfolgende Tabelle giebt die Quantitäten destillirten Wassers an, die erforderlich sind, um Weingeist von gewissen Stärkegraden auf geringere Grade zu bringen. Gegenüber der Zahl, welche den Stärkegrad des zu verdünnenden Weingeistes repräsentirt, findet man die Mengen von Weingeist und Wasser, die erforderlich sind, jenen auf den über den resp. Columnen angegebenen Gehalt zu bringen. Um z. B. Weingeist von 80° aus solchem von 94° herzustellen, sucht man die Zahl 94 in der mit „Stärke des angewandten Weingeistes" überschriebenen Columne, dann in horizontaler Richtung nach rechts in der mit „Gesuchte Stärke 80°" überschriebenen Columne die Zahlen 808 und 192, welche besagen, dass man 808 Thle. Weingeist von 94° und 192 Thle. destillirtes Wasser nehmen muss, um 1000 Thle. des verlangten Weingeistes von 80° zu erzielen. Der Bequemlichkeit wegen sind auch die spec. Gewichte der verschieden starken Weingeiste in einer besonderen Columne beigefügt.

Stärke des angewandten Weingeistes in Procenten	Spec. Gew.	Gesuchte Stärke									
		90°		85°		80°		60°		56°	
		0,8228 sp. Gw.		0,8357 sp. Gew.		0,8483 sp. Gw.		0,8956 sp. Gw.		0,9047 sp. Gw.	
		Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser	Weingeist	Wasser
100°	0,7938	857	143	795	205	735	265	522	478	482	518
99	0,7969	871	129	807	193	747	253	530	470	490	510
98	0,8001	885	115	820	180	759	241	539	461	498	502
97	0,8031	899	101	833	167	771	229	547	453	506	494
96	0,8061	913	87	846	154	783	217	555	445	514	486
95	0,8089	927	73	859	141	796	204	564	436	522	478
94	0,8118	942	58	873	127	808	192	573	427	530	470
93	0,8145	956	44	886	114	820	180	582	418	538	462
92	0,8172	970	30	899	101	832	168	590	410	546	454
91	0,8199	985	15	913	87	845	155	599	401	554	446
90	0,8228	—	—	927	73	858	142	609	391	563	437
89	0,8254	—	—	941	59	871	129	618	382	571	429
88	0,8279	—	—	955	45	884	116	627	373	580	420
87	0,8305	—	—	970	30	898	102	637	363	589	411
86	0,8331	—	—	985	15	912	88	646	354	598	402
85	0,8357	—	—	—	—	926	74	656	344	607	393
84	0,8382	—	—	—	—	940	60	667	333	616	384
83	0,8408	—	—	—	—	955	45	677	323	626	374
82	0,8434	—	—	—	—	969	31	687	313	636	364
81	0,8459	—	—	—	—	994	16	698	302	646	354
80	0,8483	—	—	—	—	—	—	709	291	656	344
79	0,8508	—	—	—	—	—	—	720	280	666	334
78	0,8533	—	—	—	—	—	—	732	268	677	323
77	0,8557	—	—	—	—	—	—	744	256	688	312
76	0,8581	—	—	—	—	—	—	756	244	699	301
75	0,8603	—	—	—	—	—	—	768	232	710	290
74	0,8625	—	—	—	—	—	—	781	219	722	278
73	0,8649	—	—	—	—	—	—	794	206	734	266
72	0,8672	—	—	—	—	—	—	807	193	747	253
71	0,8696	—	—	—	—	—	—	821	179	759	241
70	0,8721	—	—	—	—	—	—	835	165	772	228
69	0,8745	—	—	—	—	—	—	849	151	785	215
68	0,8769	—	—	—	—	—	—	864	136	799	201
67	0,8793	—	—	—	—	—	—	880	120	813	187
66	0,8816	—	—	—	—	—	—	896	104	828	172
65	0,8840	—	—	—	—	—	—	911	89	843	157
64	0,8863	—	—	—	—	—	—	928	72	858	142
63	0,8886	—	—	—	—	—	—	946	54	874	126
62	0,8908	—	—	—	—	—	—	963	37	891	109
61	0,8932	—	—	—	—	—	—	981	19	907	93
60	0,8956	—	—	—	—	—	—	—	—	925	75
59	0,8979	—	—	—	—	—	—	—	—	943	57
58	0,9001	—	—	—	—	—	—	—	—	961	39
57	0,9025	—	—	—	—	—	—	—	—	980	20

Technische Notizen.

Ueber die Färberei indigblauer Küpen-Waare mit Anwendung von Präparat (Zinkstaub), von Georg Leuchs. (Schluss aus vor. Nr.) Der Sauerstoff, welcher das Zinkoxyd bildet, wird dem Wasser entnommen; der andere Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, entweicht in Gasform. Wurde diesen Stoffen auch Indigblau zugegeben, so dient der auftretende Wasserstoff zur Ueberführung desselben in Indigweiss. Es wird jedoch nur ein kleiner Theil des Wasserstoffes hiezu verwendet; der grösste Theil desselben entweicht wirkungslos. Zur Herstellung einer Indigküpe können daher diese Küpen für sich allein nicht vortheilhaft verwendet werden. Stärker und günstiger wirken die freien Alkalien: Kali, Natron, Ammoniak und Kalk, letzterer sogar bei jeder Verdünnung und Temperatur. Erstere bilden alkalische Zinkoxydlösungen, letzterer unlöslichen Zinkoxydkalk; beide veranlassen das Freiwerden von Wasserstoff, welcher bei Gegenwart von Indigblau vollständig von diesem gebunden wird, indem er dasselbe in lösliches Indigweiss überführt. Derselbe günstige Fall tritt ein, wenn salzsaure, schwefelsaure oder kohlensaure Salze des Kalis, Natrons oder Ammoniaks gleichzeitig mit ätzendem Kali, Natron oder Ammoniak in richtigem Verhältnisse angewendet werden.

Es entstand nun die Frage, welche von diesen die Lösung des Indigweiss vermittelnden Körpern neben dem Zinkstaube zu verwenden seien. Bei der kalten Färberei, welche zum Färben und Bedrucken baumwollener und leinener Waare dient und bisher mit Eisenvitriol und zu Staub gelöschtem Aetzkalke angesetzt wurde, war die Beantwortung dieser Frage leicht. Man konnte einfach den Aetzkalk beibehalten und brauchte nur den Vitriol durch Präparat zu ersetzen.

Schwieriger war die Beantwortung der erwähnten Frage bei der warmen Wollenfärberei zum Ersatze der Gährküpen. Aetzkalk für sich kann hier keine Verwendung finden, da er die Wolle rauh macht. Wegen der Wohlfeilheit der ätzenden Soda gab der Vf. zunächst Vorschriften, nach welchen diese Substanz angewendet werden soll. Es lässt sich mit derselben auch eine ganz gute Indigweisslösung erzielen. Die Küpen-Praxis zeigte jedoch bald, dass dieser Küpe verschiedene werthvolle Eigenschaften abgehen, welche die Gährküpen auszeichnen. Die Indiglösung ist brandgelb; richtiges Vergrünen tritt daher nur unvollkommen oder gar nicht ein; die brandgelbe Farbe wird dunkelroth, dann sofort blau; das erhaltene Blau ist matt und zeigt keine sehr grosse Widerstandsfähigkeit in der Walke. Stellt man sich dagegen eine Indigweisslösung mittels Präparat und ätzenden Ammoniaks her, so ist dieselbe heller von Farbe und vergrünt auf der Wolle sehr lebhaft und langsam unter Bildung eines feurigen und ächten Blaues. Dieses so verschiedene Verhalten beider Lösungen zeigt wohl deutlich, dass in einer gut stehenden warmen Küpe der Indigo vorzugsweise in Ammoniak gelöst sein muss. In der Soda-Syrupküpe, welche vorzugsweise zum Färben loser und roher Wolle verwendet wird, der viel stickstoffreicher Wollschweiss anhängt, kann das Ammoniak aus diesem entstehen. Die Anwendung von Ammoniak zur Präparatküpe erschien also als unbedingt nothwendig. Das Ammoniak löst jedoch auch mit grosser Leichtigkeit das sich bildende Zinkoxyd, und schon eine geringe Ueberhitzung genügt, um dieses in Verbindung mit dem gelösten Indigo auszufällen. Weit weniger tritt dies ein, wenn mit dem Ammoniak zugleich kohlensaures Ammoniak angewendet wird; dies ist jedoch ein sehr theurer Artikel. Es lässt sich aber der grösste Theil desselben durch kohlensaures Natron (am besten krystallisirte Soda) ersetzen. Durch die Aufeinanderwirkung von kohlensaurem Natron und Zink könnte allerdings schädlich wirkende Indigweiss-Natronlösung entstehen; wenn jedoch gleichzeitig kohlensaures Ammoniak zugegeben wird, so setzt dasselbe sich mit diesem in kohlensaures Natron und Indigweiss-Ammoniaklösung um.

Als die geeignetsten Mengen-Verhältnisse stellten sich heraus auf je 1000 Pfd. Wasser in der Küpe 30 Pfd. krystallisirte Soda, 1—2 Pfd. Indigo, 12—18 Pfd. Präparat, 15 Pfd. flüssiges ätzendes Ammoniak von 0,960 spec. Gew. (=10 p. c. Gehalt) und $4^1/_2$ Loth kohlens. Ammoniak. Unter Erwärmen auf 30°R. und unter $^3/_4$stündigem guten Rühren wird der Indigo gelöst, und nach weiterem Zuwarten von 20—30 Minuten ist die Küpe zum Färben bereit. Sie lässt nur insofern zu wünschen übrig, als die angegebene Menge Salze und Präparate etwas hoch ist. Verlangsamt man das allzu rasche Niederfallen des Präparates, so kann dieselbe verringert werden. Man erreicht diesen Zweck durch die gleichzeitige Anwendung von möglichst fettem Pfeifenthone.

Zur Praxis der Präparatfärberei selbst übergehend, empfiehlt der Vf. für kalte Küpen folgenden Ansatz:

Auf 3000 Pfd. Wasser und 6—7 Pfd. fein zertheilten, geschlämmten Indigo nimmt man 6—7 Pfd. gebrannten, nach dem Wägen mit Wasser zu Brei gelöschten Kalk, 5 Pfd. frischen Zinkstaub (von C. Leuchs und Comp. in Nürnberg zu beziehen) und $2^1/_2$ Pfd. Eisenfeile. Letztere kann auch weggelassen und durch $^1/_2$ bis $^1/_4$ Pfd. Präparat mehr ersetzt werden. Diese Stoffe werden sogleich in die Küpe geworfen, diese ca. 5 Minuten lang gut gerührt und dann 15 bis 18 Stunden lang stehen gelassen, worauf man den Indigo gelöst findet. Die Küpe ist nach nochmaligem Rühren und $^1/_2$—$^3/_4$ stündigem Zuwarten zum Färben bereit. Den Ansatz gleich in der Küpe selbst, nicht erst, wie bei der Vitriolküpe, in einem besonderen Bottich zu machen, ist empfehlenswerth, weil sonst ungleich mehr Präparat angewendet werden müsste. Das Färben geschieht in der bisherigen Art; nur muss die Küpe oft, am besten vor jedem Färben einige Minuten lang, gerührt werden. Hat sie einen Nach-

satz von Indigo nöthig, so verwendet man für 3 Pfd. desselben 3 Pfd. Kalk, 1—1⅛ Pfd. Präparat und ⅛ Pfd. Eisenfeile und verfährt genau, wie beim Ansatz.

Manche grobe Bauernwaare wurde bisher auf warmen Gährküpen gefärbt, damit die Farbe besser in das Zeug eindringe. Hierfür bedient man sich mit Vortheil der Kalk-Präparat-Küpe unter Zusatz von ätzender Soda (Seifenstein, Aetznatron) in einer Menge von ⅛—⅙ der dort angegebenen Menge Kalk, und zwar kann man die Küpe kalt anstellen oder, was noch besser ist, auf 30° (höchstens 36°)R. erwärmen. Für bedruckte Waare kann jede Druckerei ihre erprobten Aetzpapps beibehalten; sollten dieselben jedoch nicht vollkommen gut halten, so setzt man der Präparat-Küpe etwas gemahlenen Gypsstein oder etwas Satz einer ausgefärbten Vitriolküpe bei.

Zur Herstellung der warmen Präparat-Küpe unter Mitanwendung von Pfeifenthon dient nachstehender Ansatz: Auf 3000 Pfd. Wasser und 6—8 Pfd. Indigo nimmt man 50 Pfd. krystallisirte Soda, 26 Pfd. flüssiges ätzendes Ammoniak (von 0,960 sp. G. od. 10 p. c. Gehalt), 20 Pfd. Präparat, 1/16 Pfd. kohlens. Ammoniak, 10 Pfd. Pfeifenerde. Man giebt die Salze in das Küpenwasser, erwärmt dieses auf 30, höchstens 36°R. und setzt das Präparat und den Indigo zu, welchen letzteren man vorher mit dem Pfeifenthon angerührt hat. Man rührt hierauf ¾ – 1 Stunde lang, nämlich so lange, bis der Indigo mit grünlich gelber Farbe gelöst ist. Nach weiterer halbstündiger Ruhe wird auf der Küpe gefärbt. Auch hier ist es gut, vor jedem Färben 10 Minuten lang zu rühren. Zum Nachsetzen von 3 Pfd. Indigo dienen: 7 Pfd. krystallisirte Soda, 5 Pfd. flüssiges Ammoniak, 3 Loth kohlens. Ammoniak und 1½—2 Pfd. Präparat.

Die Vortheile dieser Küpenfärberei, sowie allenfallsige Störungen im Betriebe derselben und deren Beseitigung sind in Reimann's Färber-Zeitung, 1871 und 1872, beschrieben. (Reimann's Färber-Z. 1874; Pol. C.-Bl. **28**. 446.)

Einige neue Bleichmethoden, von A. Brackebusch. Jede der bisher gebräuchlichen Bleichmethoden ist in irgend einer Beziehung mangelhaft und dies mag wohl die Veranlassung gewesen sein, weshalb man sich nach anderen besseren Methoden umgesehen hat. Das Bemühen ist wohl nicht ganz ohne Erfolg gewesen, und wenn auch erst die Zeit entscheiden muss, in wiefern einer von den neu vorgeschlagenen Wegen praktikabel sein wird, so ist doch schon jetzt anzuerkennen, dass deutliche Winke über einzuschlagende Richtung bereits gegeben sind.

I. Ein ganz entschieden abweichendes Verfahren, leinene und baumwollene Gespinnste zu bleichen, besteht darin, dass man die zu bleichenden Substanzen mit Zinnoxyd, das in Aetzkali od. Aetznatron aufgelöst ist (Präparirsalz) in Berührung bringt. Da hierbei kein oxydirender und bleichender Sauerstoff frei wird, so muss angenommen werden, dass das Zinnoxyd sich mit der Faser des Leinens oder der Baumwolle vereinigt und die natürliche Farbe verdeckt, wenn es nicht vielleicht denkbar ist, dass die natürliche Farbe mit dem Zinnoxyde eine weisse Verbindung eingeht. Man sollte übrigens annehmen, dass die Stoffe bei diesem Verfahren durch das Aetzkali oder Aetznatron sehr leiden müssten.

II. In neuester Zeit ist ein Verfahren bekannt geworden, Wolle u. Seide zu bleichen, welches darin besteht, dass das Betreffende 1 Stunde in eine Auflösung von 1 Kochsalz, 1 Oxalsäure in 50 Wasser gelegt wird. Der Einfluss der Oxalsäure auf Farben ist freilich unzweifelhaft, obgleich wenig erklärt. Um ein endgültiges Urtheil über diesen Einfluss gewinnen zu können, müssten mehrfache Beobachtungen zum Vergleiche vorliegen, welche im Augenblicke noch fehlen.

III. Uebersichtlicher ist eine Manier, mittels übermangansauren Natrons zu bleichen. Das Verfahren ist um so mehr zu beachten, als seine Wirksamkeit sich auch über Wolle und Seide erstreckt. Man nimmt übermangansaures Natron und schwefelsaure Magnesia von jedem etwa gleichviel und löst dieselben in nicht zu wenig lauwarmem Wasser auf und lässt in diesem Bade die bereits entfetteten Stoffe so lange, bis sie sich braun überzogen haben. Dann werden sie in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. und 25 Thle.) gebracht und von da, sobald die braune Kruste verschwunden ist, in das Spülbad. Nach dem Spülen ist ein Bad aus Seife, mit Zusatz von etwas Salmiakgeist sehr zweckmässig. Die Theorie ist diesmal folgende: Aus dem Bade mit übermangansaurem Kali scheidet sich auf dem Gespinnste etc. Manganoxyd aus. Dieses besteht aus Mangan und Sauerstoff im Verhältnisse von 1 und 2. Tritt nun die Schwefels. im zweiten Bade hinzu, so bildet sich schwefels. Manganoxydul, dass aus Schwefels. u. Manganoxydul (Mangan u. Sauerstoff je 1) besteht. Es wird also ein Theil Sauerstoff frei u. der ist eben das bleichende Agens. Auch im ersten Bade wird schon Sauerstoff frei, der jedenfalls auch wirkt. Sollte die Bleiche noch nicht vollständig sein, so würde ein leichtes Schwefelbad nachhelfen. Von allen bisherigen Methoden ist diese jedenfalls diejenige, welche die Bleichobjecte am wenigsten angreift. Bei häufiger Anwendung würden die Preise des übermangans. Natrons jedenfalls noch nachlassen.

IV. Ramsay's Bleichflüssigkeit muss noch erwähnt werden Sie wird hergestellt, indem gleiche Thle. Chlorkalk u. Bittersalz mit Wasser übergossen einige Tage stehen. Es bildet sich unterchlorigs. Magnesia, die genau so wirkt wie der Chlorkalk. Aber den grossen Vortheil hat diese Flüssigkeit, dass der schädliche Aetzkalk ausgeschieden ist. Das Bittersalz wird, für diesen Zweck rein genug, in Mineralwasserfabriken etc. beiläufig gewonnen und ist billig zu haben. Dieses Bleichwasser kann nicht genug empfohlen werden. (Must.-Ztg. **23**. 167.)

Redaction: Dr. **Rud. Arendt**.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 48. **Chemisches** 2. December 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber die chemische Constitution des Bleichkalkes, von W. Wolters. — Kleine Mittheilungen. (Forts.) — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Friedr. C. G. Müller, Ueber die *Diffusion von Gasen* durch die Wandung der Seifenblasen. Theoretische Erwägungen über die Constitution der tropfbaren Flüssigkeiten veranlassten folgendes Experiment, welches die Möglichkeit einer Gasdiffusion durch dünne Schichten eines flüssigen Körpers beweist. Man erzeugt Seifenblasen mit Hülfe eines dünnen, rechtwinkelig gebogenen Glasrohres, welches an seinem einen Ende mit einem kleinen Rande versehen ist, um den Blasen eine grössere Stützfläche zu bieten. Das andere Ende trägt ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem Quetschhahne. Nachdem mit dem Munde eine Seifenblase hervorgerufen, schliesst man den zuvor geöffneten Hahn. Alsdann schiebt man das Rohr und die mit Luft gefüllte Blase von unten in eine mit Wasserstoff gefüllte Glocke. Nach etwa 30 Secunden zieht man heraus, schwenkt die Blase ab und sie wird bis unter die Zimmerdecke steigen. Nähert man sie statt dessen der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so verpufft sie mit einer grossen gelben Flamme. Will man nur die Entzündbarkeit des Inhaltes der Seifenblase zeigen, so thut auch Leuchtgas ausreichende Dienste. Zum guten Gelingen des Versuches muss die Blase etwa 3 Ctmtr. Durchmesser haben und glänzende Farben zeigen. Dies wird dadurch erreicht, dass man nicht die erste Blase benutzt, welche nach dem Eintauchen des Rohres in Seifenbrühe entsteht, sondern jene, wie auch die zweite, nachdem sie etwa 1 Ctmtr. dick geworden, abschleudert. Die dritte ist alsdann so dünnwandig, dass sie sofort Farben erzeugt. Uebrigens ist der Versuch auch wiederholt gelungen, als sich noch kein Farbenspiegel zeigte. Es versteht sich von selbst, dass die Seifenlösung eine gute Beschaffenheit haben muss, wenn sich die Blasen lange genug halten sollen. Vf. behält sich vor, anderorts in einem ausführlichen Berichte den experimentellen Beweis zu erbringen, dass bei dem angegebenen Versuche eine der Diffusion durch poröse Scheidewände analoge Erscheinung vorliegt, sowie auf die bemerkenswerthen Folgerungen hinzuweisen, welche sich hieraus für die Theorie der Flüssigkeiten ziehen lassen. (Ber. Chem. Ges. 7. 1401.)

Mascart, Ueber die *Refraction der Gase.* (Pogg. Ann. 153. 149.)

Mascart, Ueber die *Brechung des zusammengedrückten Wassers.* (Poggend. Ann. 153. 154.)

H. Buff, Zur Theorie des *Segner'schen Kreiselrades.* (Pogg. Ann. 153. 12.)

F. Exner, Ueber die Abhängigkeit der *Elasticität des Kautschuks* von der Temperatur. (Pogg. Ann. 153. 62.)

E. Mulder, Das Gesetz der *multiplen Drehungen.* (Ber. Chem. Ges. 7. 1329.)

V. Dvořák, Ueber die *Leitung des Schalles in Gasen.* (Pogg. Ann. 153. 89.)

K. L. Bauer, Die *Definition des Temperaturgrades und der absolute Nullpunkt.* (Pogg. Ann. 153. 133.)

H. Baumhauer, Weitere Mittheilungen über *Aetzfiguren an Krystallen.* (Pogg. Ann. 153. 75.)

A. Wüllner, Ueber den *elektrischen Rückstand.* (Pogg. Ann. 153. 22.)

J. C. Poggendorff, Neue Beobachtungen an der *Elektromaschine* zweiter Art. (Pogg. Ann. **153**. 80.)

H. Herwig, Einige Beobachtungen über das Verhalten von *Eisen- und Stahlstäben im galvanischen Strome*. (Pogg. Ann. **153**. 115.)

E. Zöllner, Ueber einen *elektrodynamischen Versuch*. (Pogg. Ann. **153**. 138.)

J. Chautard, *Akustisches Pyrometer*. (Pogg. Ann. **153**. 158.)

Kern, Ueber einen Apparat zum *Verdichten der Gase* (Chlor und Ammoniak). Dieser Apparat besteht aus einem Knierohre, das an der einen Seite zugeschmolzen ist, während es auf der anderen Seite in eine Glaskugel mit Hähnen ausläuft. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1454.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Debray, Ueber die *Dissociation der wasserhaltigen Salze*. Prioritätsreclamation gegen Wiedemann, C.-Bl. 1874. 210. 354. (C. r. **79**. 890.)

D. Gernez, Ueber die *übersättigten Lösungen*. (C. r. **79**. 912.)

Lecoq de Boisbaudran antwortet hierauf. (C. r. **79**. 1074.)

J. S. Stas, Untersuchungen über das *Chlor-* und *Bromsilber*, Forts.: Ueber die Mittel zur Vergleichung der Opalescenz von Flüssigkeiten, die Chlorsilber im Zustande äusserster Vertheilung suspendirt enthalten. (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 145.)

3. Anorganische Chemie.

W. Raduleceitsch, Untersuchungen über die *Bildung des Ozons* bei der Verbrennung. Die Versuche wurden unternommen, um die hygieinische Bedeutung verschiedener Beleuchtungsmaterialien festzustellen. Die Flammen brannten in einem Glaskolben mit abgesprengtem Boden, und die sich bildenden Verbrennungsproducte passirten ein Glasrohr, in dem sich mit Stärkekleister und Jodkalium getränkte Papierstreifen befanden. Bei dem Verbrennen des Wachses, Stearins, der Magnesia und des Petroleums (jedoch nicht in den gewöhnlichen Lampen) bilden sich Ozon. Ferner konnte Vf. bei diesen Versuchen salpetrigsaure Salze nachweisen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1454.)

C. H. Viedt, Ueber die directe *Darstellung des Aetznatrons*, resp. der Soda aus Kochsalz mit Hülfe des Wasserdampfes. Die Versuche des Vf's. gehen dahin, das Chlornatrium in höherer Temperatur unter Einwirkung von Wasserdampf durch Dissociation zu zerlegen, indem er von der Ansicht ausging, dass bei den früheren Versuchen dieser Art (Zersetzung des Kochsalzes durch Wasserdampf bei Gegenwart von Kieselsäure oder Eisenoxyd) die letztgenannten Substanzen nur eine secundäre Rolle spielen. Die ersten zwei Versuche waren so eingerichtet, dass man das Kochsalz in einer passend construirten eisernen Röhre zum Schmelzen und zur langsamen Verdampfung brachte u. dann die Dämpfe mit Wasserdampf mischte. Hier wurde das Rohr bis zur höchst möglichen Temperatur (Gelbgluth) erhitzt. Bei beiden Versuchen konnte man die Bildung von Salzsäure nachweisen, doch führten beide nicht zu einem glücklichen Ende, da in dem einen Falle eine Schraube undicht wurde, in dem anderen Falle das eiserne Rohr durchschmolz. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde sodann versucht, das Chlornatrium mit Wasserdampf zu puddeln, und auch hier wurde Salzsäurebildung nachgewiesen, obgleich wegen unzulänglicher Mittel der Versuch wie vorher nicht zu einem befriedigenden Ende geführt werden konnte. Vf. hält dafür, dass seine mangelhaften Erfolge nicht der Unvollkommenheit der Reaction, sondern den unvollkommenen Einrichtungen zuzuschreiben seien. In der Praxis würde sich der Process wohl ausführen lassen. Man müsste vielleicht langsam rotirende Schalenöfen von Schmiedeeisen, in welche Düsen zur Dampfeinleitung an verschiedenen Stellen eintauchen, anwenden. Durch überstreichende Generatorflammgase liesse sich die erforderliche Temperatur leicht erzielen. Das Aetznatron würde sich in den hinteren kälteren Theilen des Ofens von selbst verdichten, während das Salzsäuregas auf gebräuchliche Weise verdichtet werden kann. Immerhin dürfte der erwähnte Process zu umfassenden Versuchen anregen, da er, wenn praktisch ausführbar, einen völligen Umschwung in der Sodafabrication hervorbringen würde. (Pol. C.-Bl. **28**. 1293.)

G. Gustavson, Ueber die *Bestandtheile des Salzes*, welche sich bei verschiedener *Concentration der Salzsoole* aus dem Genikal'schen Salzsee, in der Krim, ausscheiden. Die Untersuchungen wurden angestellt, um zu bestimmen, bei welcher Concentration der Salzlösung das reinste Salz niederfällt. Nur bei Concentration der Salzlösung bis auf 25—28°B. scheidet sich Kochsalz aus, welches wenig Beimengungen enthält. Das Salz, welches sich bei 25° absetzt, schliesst hauptsächlich Gyps ein, und Salz, welches bei Concentration bis über 28° erhalten wird, enthält eine bedeutende Menge (bis zu 6,5 p. c.) Chlormagnesium. Wenn man die Menge des Salzes, welche sich zwischen 14° bis 25° B. abscheidet, zu 100 Theile annimmt, so scheiden sich zwischen 25 bis 28° 88,3 p. c. ab, so dass vor- und nachher nur eine verhältnissmässig geringe Menge erhalten wird. (Ber. Chem. Ges. 7. 1454.)

Ed. Mategcek, Ueber den *Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk* bei verschiedener Concentration. (Pol. C.-Bl. **28**. 1285.)

Sevoz, *Absorption von Gasen durch Eisendrähte*, welche zur Rothgluth erhitzt u. durch verdünnte Schwefels. abgelöscht worden sind. Wenn man in der Drahtzieherei bei Drähten von gewisser Dicke angekommen ist, ist man, um sie dann noch feiner zu ziehen, genöthigt, sie in hermetisch geschlossenen gusseisernen Kesseln rothglühend zu machen und dann rasch in Wasser abzulöschen, welches mit 2,3 p. c. Schwefelsäurehydrat angesäuert ist. Es kommt dann ziemlich häufig vor, dass ein so behandelter Draht, z. Nr. 18 ($^{24}/_{10}$ Millimtr.) brüchig wird, wenn man bei Nr. 8 ($^{13}/_{10}$) ankommt. Bricht man einen solchen Draht auseinander und wirft man die Stücke in Wasser, so sieht man reichliche Mengen feiner Gasblasen entweichen, wie von der Oberfläche eines Platindrahtes in einem Voltameter. Man kann dies leicht sammeln und in einer Stunde reichlich 1 C.-C. erhalten. Bricht man den Draht dann in noch kleinere Stücke, so erneuert sich die Erscheinung, aber mit geringerer Intensität. Vf. hat gefunden, dass dieses Gas mit Luft eine explosive Mischung giebt. Ob es Kohlenoxyd (absorbirt während des Glühens) oder Wasserstoffgas (absorbirt während des Ablöschens) ist, hat er noch nicht feststellen können. (C. r. **79**. 952.)

Karl Heumann, Ueber einige Verbindungen des *Schwefelquecksilbers*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1388.)

E. Klimenko, Ueber die Einwirkung des *Silberoxydes auf den dichlorpropionsauren Aether* (aus der Pyrotraubensäure). Hierbei entsteht Essigsäure, wahrscheinlich aber zuerst Carboxacetylsäure, die sich dann in Essigsäure und Kohlensäure spaltet. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1405.)

Karl Hamann, Einwirkung des *Kupferchlorides auf Schwefelquecksilber*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1390; C.-Bl. 1874. 642.)

4. Organische Chemie.

V. Meyer, Ueber *Dibromnitroäthan*. Dasselbe lässt sich fast ohne Nebenproducte aus Nitroäthan erhalten, wenn man folgendermaassen verfährt. Nitroäthan wird mit 2 Mol. Brom vermischt, etwas Wasser aufgeschichtet und nun allmälig unter Abkühlen und Umschütteln mässig starke Kalilauge bis zur Entfärbung zugefügt. Das reichlich abgeschiedene Dibromid wird im Scheidetrichter gesammelt; die kalische Lösung, welche noch von den aciden Nitrokörpern (Nitroäthan, Monobromnitroäthan) als Kaliumsalze gelöst enthält, wird nun für sich wiederum mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt, wobei sich abermals öliges Dibromid abscheidet, das mit dem zuerst erhaltenen vereinigt wird. Das Product ist reines Dibromnitroäthan. Mit conc. Kalilauge geschüttelt, verringert es sein Volumen nicht und bewirkt keine Erwärmung. (Nitroäthan und Monobromnitroäthan werden bekanntlich unter Erhitzen gelöst.) Es wird mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, und ist dann sogleich rein. Es siedet völlig constant beim Kochpunkte des Dibromnitroäthans und besitzt überhaupt alle Eigenschaften der reinen Verbindung. 10 Grm. Nitroäthan gaben so 25 Grm. reines Dibromnitroäthan, während nach der Theorie 31 Grm. erhalten werden sollten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1313.)

Kriechbaumer, Darstellung des *Methyläthers für die Fabrication von Eis*. Vf. hat auf Erlenmeyer's Veranlassung Versuche über die zweckmässigste Darstellungsmethode dieses Aethers ausgeführt. Das Ergebniss derselben ist folgendes. Man erhitzt in einem Kolben mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer eine Mischung aus 1,3 Thln. Methylalkohol und 2 Thln. Schwefelsäure am Rückflusskühler auf 140°C. Das sich schon bei 110°C. regelmässig entwickelnde Gas wird durch Natronlauge von schwefliger Säure gereinigt und dann in Schwefelsäure eingeleitet, die von kaltem Wasser umgeben ist. 1 Volumen Schwefelsäure absorbirt 600 Volumen Methyläther. Diese Lösung lässt sich beliebig lange aufbewahren. Wenn Methyläther in die Eismaschine eingeführt werden soll, so hat man nur nöthig ein Gwthl. der Lösung in 1 Gwthl. Wasser eintröpfeln zu lassen und das in regelmässiger Entwickelung frei werdende Methyläthergas in den zu seiner Aufnahme bestimmten Behälter zu leiten. (Es werden ungefähr 92 p. c. des in Schwefelsäure gelösten Aethers in Freiheit gesetzt.) Auf diese Weise ist es möglich, den Methyläther in einer Fabrik darstellen zu lassen und in Schwefelsäure gelöst überall hin zu transportiren, ähnlich wie man das gasförmige Chlor in dem Chlorkalk transportabel gemacht hat. (Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. W. 1874. 33; Pol. Notizbl. **29**. 327.)

E. Schmidt, Ueber die *Oxydationsproducte des Isobutylalkohols*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1361; vgl. C.-Bl. 1874. 642.)

B. Aronheim, Ueber das Vorkommen von *Allylalkohol* unter den Producten der *trockenen Destillation des Holzes*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1381.)

N. Sokoloff und **P. Latschinoff**, Ueber die Einwirkung des *Ammoniaks auf Aceton*: Diacetonhydramin und dessen Verbindungen, Triacetonhydramin, Triacetonamin. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1384.)

J. van't Hoff, Beiträge zur Kenntniss der *Cyanessigsäure*. Dieselbe schmilzt bei 80°.

entwickelt bei 165° Kohlensäure und giebt eine Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Acetonitril besteht. Es wurden noch untersucht: *Cyanessigsäureäthyläther*, von Hug. Müller schon dargestellt, siedet bei 207°; *Cyanacetamid*, durch Eindampfen von Cyanessigäther mittels Ammoniak erhalten, schmilzt bei 105° und ist theilweise unzersetzt flüchtig. Mit Brom giebt die Cyanessigsäure in der Kälte ein Monobromderivat, welches sich beim Erwärmen in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Brommonium zersetzt. Durch Kali lässt sich die Cyanessigsäure in Malonsäure umwandeln, wobei aber immer Essigsäure entsteht. Auch Salzsäure bringt die ähnliche Umwandlung hervor, wobei aber durch Zersetzung der letzteren in Essigsäure Verlust eintritt. Mit Salzsäure gelingt die Umwandlung vollständiger. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1382.)

W. Veith, Notizen zur Kenntniss der *Schwefelharnstoffe und Guanidine*. Wie Vf. in einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1874. 231), erwähnt, bilden sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbodiphenylimid ausser dem Additionsproducte (Sulphocarbanilid) noch Anilin, Schwefelkohlenstoff und α-Triphenylguanidin. Durch neuere Versuche hat sich gezeigt, dass die letzteren Producte einer weiter gehenden Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf zunächst entstandenes Sulphocarbanilid zuzuschreiben sind. Wird durch geschmolzenes, auf 160—170° erhitztes Sulphocarbanilid ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so findet eine fast quantitativ verlaufende Zersetzung im Sinne der Gleichung

$$CS(N.H.C_6H_5)_2 + H_2S = CS_2 + 2NH_2.C_6H_5$$

statt, d. h. es entstehen Schwefelkohlenstoff und Anilin. Ausser diesen Producten der Hauptreaction war noch eine höchst geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Basis entstanden, die nach Reaction und Eigenschaften sich unschwer als α-Triphenylguanidin erkennen liess, dessen Auftreten keiner Erklärung bedarf. Vf. zeigt ferner, dass das α-Triphenylguanidin beim Erhitzen Dissociation erleidet, indem es wieder in Anilin und Carbodiphenylimid zerfällt. Endlich hat **A. Landolt** auf des Vfs. Veranlassung die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Carbodiphenylimid untersucht, indem er beide Körper einschloss und auf 140—150° erhitzte. Hierbei hatten sich reiche Mengen Phenylsenföl gebildet. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1303.)

A. Faust und **J. Homeyer**, Ueber *Wurmsamenöl und Cynen*. Das Wurmsamenöl gehörig rectificirt siedet bei 173—174° unzersetzt und ohne Abspaltung von Wasser und besitzt ein spec. Gew. von 0,913 bei 20°. Es ist eine farblose, mitunter auch schwach gelbliche Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen Wurmsamengeruch besitzt; doch ist dieser Geruch feiner und angenehmer als bei dem rohen Oele. Das Wurmsamenöl besteht, wie es scheint, nur aus diesem einen Körper, der in dem rohen Oele mit harzartigen Substanzen verunreinigt ist. Die Elementaranalyse ergab im Mittel 75,5 C und 11,8 H. Die Vff. unterlassen es, hieraus eine Formel abzuleiten, namentlich auch deswegen, weil diese Resultate mit dem früher von Kraut und Völkel erhaltenen nicht ganz übereinstimmen. — Das Cynen wurde zuerst von Völkel durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Wurmsamenöl dargestellt, später auch von Kraut und Wahlforss sowie von Graebe, welch letzterer Schwefelphosphor statt der Phosphorsäure benutzte. Nach dieser Angabe haben auch die Vff. das Cynen dargestellt. Die Ausbeute ist eine gute. Das so erhaltene Cynen besass nach dem Schütteln mit Kalilauge, dann mit Wasser und endlich mit conc. Schwefelsäure und wiederholten Rectificationen über Natrium, den Siedepunkt 174—176° und den Geruch des Cymols, gab bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure (178° Schmelzpunkt), die ausserdem noch durch ihr Calciumsalz charakterisirt wurde. Bei der Elementaranalyse erhielten die Vff. auch die Zahlen für Cymol. Zur weiteren Bestätigung, dass das sog. Cynen nichts Anderes als Cymol sein kann, haben die Vff. es noch durch rauchende Schwefelsäure in die Sulphosäure übergeführt und diese in das Bariumsalz verwandelt. Letzteres krystallisirte in den so charakteristischen, fettglänzenden Schuppen, in welchen das cymolsulphos. Barium zu krystallisiren pflegt und zeigte auch bei der Analyse die Zusammensetzung desselben. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1427. Ausführl. Ber. von Homeyer: Arch. Pharm. [3] **5**. 385.)

E. Schmidt, Ueber *Chrysen*. Vf. hat ebensowenig wie Schultz (C.-Bl. 1873. 499) vermocht, Chrysen unter den Producten nachzuweisen, welche man erhält, wenn man Benzol durch glühende Röhren leitet. Er erhielt im Wesentlichen Diphenyl, geringe Mengen von Diphenylbenzol und schmierigen, schwer zu reinigenden, höher siedenden Körpern. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1365)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber den Zusammenhang *substituirter Benzole und Phenole*. (Ber. Chem Ges. **7**. 1394.)

V. Meyer und **W. Michler**, Ueber die *Ester der Merkaptane. Thioessigs. Phenyl*, $C_6H_5—S—C_2H_3O$, leicht zu erhalten aus Thiophenol u. Chloracetyl, wird beim Kochen mit conc. Kalilauge vollständig zersetzt und giebt Essigsäure und Thiophenol. Chlorbenzoyl giebt mit Phenylmerkaptan eine in schönen weissen Prismen krystallisirende Verbindung. *Thioessigsäureäthyläther*, schon von Lukaschewicz dargestellt, entsteht aus gewöhnlichem Aethylmerkaptan und Chloracetyl. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1312.)

C. Stöver *Benzanilid und Salpetersäure* (*Anhydrobenzoyldiamidobenzol*). (Ber. Chem. Ges. **7**. 1314.)

H. Morse, Ueber *Benzoylamidophenole*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1319.)

A. Fricke, Ueber *Amidobenzonitrile*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1321.)

P. Ebell, Ueber isomere *Mononitrobenzonaphtylamide* und ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasserstoff. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1317.)

Ch. A. Bell, Ueber das *Nitrobenzotoluidid* und die Einwirkung reducirender Substanzen auf dasselbe. Vor einiger Zeit (C.-Bl. 1874. 342) hat Vf. durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Nitrobenzanilid einen Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_4.NH_2)(C_7H_5O)H\}N$ erhalten. Versuche, hieraus eine sauerstofffreie Base von der Formel $(C_6H_4)''(C_7H_5)'''H\}N_2$ darzustellen, waren ohne Erfolg. In der Hoffnung, zu der Reduction der Benzoylgruppe zu gelangen, hat Vf. das Nitrobenzanilid der Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe (Zinn und Salzsäure) ausgesetzt. Erhitzt man die Mischung einige Zeit, filtrirt heiss und setzt kaltes Wasser hinzu, so scheiden sich Krystalle eines Doppelchlorids aus. Durch die verdünnte Lösung wurde Schwefelwasserstoff geleitet bis zur vollständigen Entfernung des Zinnes, dann filtrirt und mit kaustischem Kali getrocknet. Aus dem harzigen Niederschlage, der hierbei entstand, zog man die Base mittels siedenden Wassers aus und reinigte sie durch wiederholte Krystallisation. Ihre Identität mit der oben erwähnten (durch Schwefelammonium erhaltenen) liess sich leicht durch den Schmelzpunkt (125°) und durch Analyse des Platindoppelchlorids darthun. In der Hoffnung, unter Anwendung von Nitrobenzotoluidid zum Ziele zu gelangen (vgl. Hobrecker C.-Bl. 1872. 803), wurde dasselbe durch Einwirkung von Benzoylchlorür auf Nitrotoluidin (Schmelzp. 77,5°) dargestellt. Diese Verbindung bildet schön blassgelbe Prismen, welche sich beim Erwärmen vorübergehend dunkler färben, bei 172° schmelzen und durch vorsichtiges Erhitzen unverändert sublimiren; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht löslich in denselben Flüssigkeiten beim Erwärmen. Durch kochende Natronlauge wird sie nicht zersetzt; alkoholische Kalilauge aber und concentrirte Säuren wirken bei Siedehitze leicht darauf ein. Zur Reduction wendete man Zinn und Salzsäure an, aber auch in diesem Falle blieb die Benzoylgruppe unreducirt. Durch lange fortgesetztes Erhitzen oder durch Anwendung von sehr starker Salzsäure erhielt man freie Benzoësäure und Toluidindiamin. (Chem. N. **30**. 212.)

H. Limpricht und **Berndsen**, Ueber *Amidosulphobenzolsäure*. Die Vff. haben die drei nach der Benzolkerntheorie möglichen isomeren Säuren dargestellt und sind mit ihrer Untersuchung auch schon ziemlich weit vorgeschritten. L. giebt einige vorläufige Mittheilungen. *Sulphanilsäure*, *nadelförmige* und *rhomboëdrische Amidosulphobenzolsäure*; ferner die hieraus dargestellten drei Bromsulphobenzolsäuren. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1351.)

Mundelius und **H. Limpricht**, Ueber *Methylanilinsulphosäure*, erhalten durch Erhitzen von äthylschwefels. Methylanilin auf 210°. Glänzende weisse Blättchen, die leicht verwittern und in Weingeist und Aether unlöslich sind. Ihre Zusammensetzung ist $C_7H_8NSO_3H,H_2O$. Dargestellt wurden das Barium-, Calcium-, Bleisalz und die Diazoverbindung, welche sich durch Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis gekühlte wässerige Lösung der Methylanilinsulphosäure bildet. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1350.)

V. Meyer und **E. Nölting**, Ueber *aromatische Sulphosäuren*. Zu den Thatsachen, welche mit den neuerdings adoptirten Ansichten über die Stellung der Seitenketten in den Diderivaten des Benzols noch im Widerspruch stehen, gehört namentlich auch die, dass zwei Diderivate, Brombenzolsulphosäure und Benzoldisulphosäure, welche beim Schmelzen mit Kali Resorcin geben, durch Behandlung mit Cyankalium in Terephtalsäure übergeben, wonach also diese Körper einerseits mit der Meta-, andererseits mit einem Gliede der Parareihe in Verbindung zu stehen scheinen. Vf. hat die Aufklärung dieser Frage in Angriff genommen. Zunächst handelt es sich darum, zu constatiren, ob diese Säuren wirklich einheitliche Individuen sind. Die Untersuchung der Benzoldisulphosäure in dieser Richtung ist noch nicht vollendet; für die Brombenzolsulphosäure ist die einheitliche Natur indessen bestimmt nachgewiesen. Das aus 150 Grm. Brombenzol erhaltene brombenzolsulphosaure Blei wurde mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wasser behandelt und das zuerst Gelöste und zuletzt ungelöst Gebliebene durch Ueberführung in das sehr schön krystallisirende Chlorid als identisch erkannt. Das (schon von Hübner dargestellte) Chlorid $C_6H_4BrSO_2Cl$, sowohl aus der ersten als letzten Fraction erhalten, krystallisirt in dicken Prismen, die constant bei 75° schmelzen, einen eigenthümlichen Geruch besitzen und mit Wasserdämpfen destillirt werden können. Aus dem Chlorid hat dann Vf. noch das *Amid* (weisse glänzende Prismen, Schmelzp. 166°) und das *Disulphid* (perlmutterglänzende, dem Anthracen ähnliche Blättchen, Schmelzp. 93°) dargestellt. — Durch Einführung einer zweiten Sulphogruppe in die Brombenzolsulphosäure wurde die Brombenzoldisulphosäure dargestellt und die Einheitlichkeit derselben nachgewiesen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1308.)

F. Fittica, Ueber *isomere Nitrotoluylsäuren*, *Azotoluylsäuren* und eine zweite *Cymolsulphosäure*. (Ber. Chem. Ges 7. 1357.)

M. Schäfer und **H. Limpricht**, Ueber die *Stellung der Nitrogruppe in den Nitroderivaten der Toluolsulphosäure*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1355.)

H. Limpricht und **Pagel**, Ueber die *Orthotoluidinsulphosäure* und deren Salze. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1392.)

H. Limpricht, Neue Methode zur Darstellung der *Amidosulphosäuren*. Man mischt rasch gleiche Volumen Weingeist und conc. Schwefelsäure, verdünnt nach etwa 1 Stunde mit Wasser und sättigt mit Kalkhydrat. Das Filtrat wird im Wasserbade concentrirt und in dieser Form verwandt. Die zum Versuche bestimmte Amidobase wird in das oxals. Salz übergeführt, und eine heisse wässerige Lösung desselben so lange mit der Auflösung des äthylschwefels. Calciums vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation oder auch gleich zur Trockne verdunstet, und die Krystalle oder der Rückstand in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Anfangs steigert man die Temperatur langsam, um das Ueberschäumen, von entweichendem Weingeiste oder auch noch anhängendem Wasser herrührend, zu verhüten; zuletzt kann in der Regel eine Erhöhung der Temperatur auf 200° eintreten, bei welcher die meisten Amidosulphosäuren sich noch nicht zersetzen. Der Rückstand im Kolben wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Obgleich bei dieser Methode auch Nebenproducte auftreten, so findet dies doch in weit geringerer Menge als beim Erhitzen der Base mit conc. Schwefelsäure statt, namentlich wenn man das krystallisirte äthylschwefels. Salz zur Zersetzung nimmt. Sie ist schon benutzt worden zur Darstellung der Sulphanilsäure, der Methylanilinsulphosäure, der Orthotoluidinsulphosäure und der Paratoluidinmetasulphosäure. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1349.)

E. Schmidt und **Bernh. Schaal**, Ueber die *Sulphosäuren des Naphthylamins*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1367; C.-Bl. 1874. 645.)

H. Hlasiwetz, Ueber das *Phloroglucinanhydrid*. Diese Verbindung, deren Picard bei seiner Arbeit über das Chrysen und Tektochrysen (C.-Bl. 1874. 534) gedenkt, ist von dem Vf. schon vor 9 Jahren dargestellt worden (vgl. C.-Bl. 1865. 1028). (Ber. Chem. Ges. **7**. 1332.)

v. Grote und **B. Tollens**, Ueber *Levulinsäure*. Ausführlichere Mittheilung über die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker erhaltene Säure, der die Vff. den Namen Levulinsäure geben, weil sie aus linksdrehendem Zucker entstanden ist. Die Säure hat die Formel $C_5H_8O_3$, mischt sich mit Wasser und ist bei niederer Temperatur fest. Dargestellt wurden das Zink-, Calcium-, Kalium-, Silber-, Ammonium- und Bariumsalz. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1375.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

G. Lechartier und **F. Bellamy**, Ueber die *Gährung der Früchte* u. anderer Pflanzenbestandtheile. Die Vff. haben Versuche mit Kirschen, Stachelbeeren, Feigen, Citronen, Kirsch- und Stachelbeerblättern, Kastanien und Gerste, ferner mit Rüben und Kartoffeln ausgeführt. Sie schliessen aus ihren Versuchen Folgendes. In dem Momente, in welchem die Frucht, der Samen oder das Blatt etc. von der Pflanze abgelöst werden, hört das Leben in den Zellen nicht auf. Es dauert bei Abschluss der Luft fort unter Zersetzung von Zucker und Production von Alkohol und Kohlensäure. Sobald die Entstehung der Kohlensäure aufhört, ist auch alles Leben innerhalb der Zelle erloschen. Die Früchte, Samenkörner u. Blätter können dann noch unbestimmt lange in diesem trägen Zustande unverändert verharren, wenn sich kein Ferment in ihrem Innern entwickelt. Bei den Rüben und Kartoffeln beobachtet man eine besondere Erscheinung. In Bezug auf die Production von Alkohol und Kohlensäure verhalten sie sich wie die Früchte. Eine Rübe, welche bereits 3914 C.-C. Kohlensäure entwickelt hatte, konnte noch 141 Tage aufbewahrt werden, ohne eine weitere Spur von Gas zu entwickeln. Aehnliches wurde für eine Kartoffel, welche schon 2669 C.-C. gegeben hatte, constatirt, indem man dieselbe noch 60 Tage aufbewahrte. Beide enthielten kein Alkoholferment, aber in der sauren Flüssigkeit, welche innerhalb der erweichten und aufgelösten Masse enthalten war, konnten Bakterien von verschiedener Grösse nachgewiesen werden. Alle Rüben und Kartoffeln, mit denen die Versuche ausgeführt wurden, haben sich in ähnlicher Weise verhalten. Wenn man bedenkt, dass sich während Bakterien im Innern vorhanden sind, kein Gas mehr entwickelt, so muss man wohl annehmen, dass die Erzeugung von Kohlensäure in den Kartoffeln und Rüben eben so wohl wie in den Früchten eine Folge der Lebensfunctionen der Zelle ist. (C. r. **79**. 949. 1006.)

Friedr. Mohr, Ueber *Alkoholgährung*. Vf. beweist auf Grund älterer Thatsachen, sowie durch die bei der Weingährung u. Biergährung gemachten Erfahrungen, dass die von Berfeld über die Alkoholgährung aufgestellten Sätze falsch sind, namentlich der, dass die Hefe zu ihrer Entwickelung Sauerstoff brauche. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1421.)

V. Wartha, Ueber die *Alkoholgährung*. Vf. hat Versuche ausgeführt, um zu bestimmen, ob unter dem Einflusse der Diastase die Gesammtmenge des Dextrins in Zucker umgewandelt werde, und um festzustellen, in welchem Verhältnisse der Zucker abnimmt, während die Alkoholmenge sich vermehrt. Folgendes sind die Resultate. Während der ersten

Stunden der Gährung nimmt der Alkohol regelmässig zu und der Zucker ab; bald steigt die Temperatur auf 33°. Die Fermentzellen beginnen sich mit grosser Raschheit zu vermehren, nehmen dann wieder ab u. verschwinden allmälig ganz. Während dieser Periode bleibt die Production von Alkohol durchaus stationär, aber zugleich werden merkbare Mengen von Zucker direct zur Bildung von Hefezellen verbraucht. Die Gummilösung enthielt niemals mehr als 42 p. c. Zucker. (Arch. sc. phys. nat. **51.** 168.)

A. Faust und **J. Homeyer**, Ueber *Eukalyptusöl.* Vor einiger Zeit (C.-Bl. 1874. 180) theilten die Vff. mit, dass das sog. Eukalyptol von Closz nichts Anderes ist, als ein Gemisch eines Terpens mit Cymol und erwähnten, dass in dem Eukalyptusöle noch zwei andere Körper enthalten seien, von denen der eine bei etwa 156°, der andere über 200° siede. Sie haben inzwischen diese beiden Körper untersucht. Die eine Flüssigkeit hatte nach vielen fractionirten Destillationen den Siedepunkt 150—151° und besass die Eigenschaften eines Terpens; sie entflammte mit Jod und verharzte beim Stehen an der Luft. Die Elementaranalyse bestätigte die Formel eines Terpens. Dieses Terpen kommt im Eukalyptusöle nur in sehr geringer Menge vor. — Der andere Körper war nach vielen fractionirten Destillationen eine bei 216—218° siedende ölige, farblose, am Lichte schwach gelblich werdende u. in wässeriger Kalilauge unlösliche Flüssigkeit. Die Analyse ergab Zahlen, welche die Formel zweifelhaft liessen. Berücksichtigt man die Unlöslichkeit dieses Körpers in wässeriger Kalilauge, so ist es wahrscheinlich, dass er kein Oxycymol, welches sich wegen seiner phenolartigen Natur darin auflösen würde, sondern ein campherartiger Körper ist. Beim Erhitzen und späteren Destilliren mit Schwefelphosphor bildet sich aus diesem Körper reichlich Cymol, welches nach weiterer Reinigung bei 174—175° siedet. Dann wurde dies Cymol noch in seine Sulphosäure übergeführt u. aus dieser das Bariumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, dargestellt und analysirt; die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

Das ätherische Oel von Eukalyptus globulus ist demnach ein Gemenge von 1. einem bei 150—151° siedenden Terpene, 2. einem zweiten, höher, bei etwa 172—175° siedenden Terpene, 3. Cymol, 4. einem sauerstoffhaltigen Körper, der zum Cymol in naher Beziehung steht. Das unter 2. angeführte Terpen und das Cymol bilden den Hauptbestandtheil des Eukalyptusöles, vielleicht $^9/_{10}$ des Ganzen, und in diesem Hauptbestandtheile verhält sich seiner Menge nach das Terpen zum Cymol wie 2 : 1. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1429.)

W. Fleischmann, Beiträge zur Physik der *Milch.* (Landwirthschaftl. Vers.-Stat. **17.** 251.)

C. Paquelin und **L. Jolly**, Der *Farbstoff des Blutes (Hämatosin)* enthält kein Eisen. (C. r. **79.** 918.)

7. Analytische Chemie.

W. F. K. Stock, Ueber die *Bestimmung des Schwefels in Kohle und Coaks.* 1 Grm. der zu untersuchenden Substanz wird fein gepulvert und mit 1 Grm. reinen Kalk in einer Platinschale gemischt, welche 9 Cmtr. Durchmesser und senkrechte Seitenwände von 1,3 Cmtr. Tiefe hat; man fügt eine genügende Menge destillirtes Wasser hinzu, damit ein dünner Brei entsteht, rührt denselben gehörig um, damit alle Kohlentheilchen mit dem Kalke in innige Berührung kommen; dann erhitzt man die Schale vorsichtig auf einer eisernen Platte, unter öfterem Umrühren des Inhaltes, bis zur völligen Trockniss des letzteren, lässt abkühlen und mischt vorsichtig 3 C.-C. einer conc. Lösung von salpetersaurem Ammoniak hinzu. Man trocknet abermals und setzt die Schale dann 5 Minuten lang einer hellen Rothglühhitze in der Muffel aus. Das Glühproduct wird in Wasser vertheilt, in verdünnter Salzsäure gelöst und der Schwefel in gewöhnlicher Weise bestimmt. (Chem. N. **30.** 211.)

F. Garrigou, Natur u. Bestimmung der *schwefelhaltigen Verbindungen in den Schwefelwässern.* (Ann. Chim. Phys. [5] **3.** 195; C.-Bl. 1874. 601.)

W. Schwanert, Zur Nachweisung von *Alkaloiden in Leichentheilen.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 1332.)

L. Durand-Claye, Untersuchung über 21 Proben *Wasser* aus dem *Canal von Suez.* (Ann. Chim. Phys. [5] **3.** 188.)

Ueber die chemische Constitution des Bleichkalkes,

von

W. Wolters.

Der Vf. hat bekanntlich eine neue Methode aufgefunden, die unterchlorige Säure neben Chlor zu erkennen, darauf beruhend, dass erstere mit Quecksilber Oxychlorid, letzteres dagegen Chlorür bildet, und auf diese Reaction auch eine quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor gegründet, darin bestehend, dass man nach dem Schütteln mit Quecksilber Salzsäure zusetzt, so dass das Oxychlorid sich auflöst, und dann in der Lösung das Quecksilber bestimmt, wie C.-Bl. 1874. 9 näher angegeben ist. Diese Bestimmungsmethode ist jedoch mit kleinen Fehlerquellen behaftet; schüttelt man nämlich Oxychlorid mit Quecksilber, so wird etwas Chlorür gebildet, und Quecksilberoxyd frei; auch das nach dem Zusatze von Salzsäure gebildete Chlorid wird durch Quecksilber zu Chlorür. Der hieraus entspringende Fehler ist zwar, wenn man nicht zu lange und nach dem Zusatze der Salzsäure gar nicht mehr mit dem Quecksilber schüttelt, unerheblich; es ist aber doch vorzuziehen, die Bestimmung auf folgende Art auszuführen.

Quecksilberoxyd, sowohl frei als in Verbindung mit Quecksilberchlorid als Oxychlorid, wird durch eine Lösung von Oxalsäure in oxals. Quecksilber verwandelt, welches in verdünnter Oxalsäurelösung so gut wie unlöslich ist; die Chlorverbindungen des Quecksilbers werden dagegen durch Oxalsäure nicht verändert. Dieses Verhalten benutzend, schüttelt man die Lösung von Chlor und unterchloriger Säure, in welcher man die letztere bestimmen will, mit Quecksilber, setzt nach der Vereinigung der Körper, welche man an dem Verschwinden des Geruchs erkennen kann, Oxalsäurelösung in geringem Ueberschusse zu, lässt einige Minuten unter öfterem Umschütteln stehen, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Der ausgewaschene Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch die gebundene Oxalsäure frei gemacht wird, und in der Lösung, nöthigenfalls nach Filtration derselben, die Oxalsäure mit Chamäleonlösung gemessen. Soll in dem Gemische auch das Chlor bestimmt werden, so kann man in einer zweiten Portion, nach Zersetzung der unterchlorigen Säure durch Ammoniak, alles Chlor als Chlorsilber fällen und als solches wiegen. Es sind dann von dem gefundenen Chlor für je ein Mol. Oxalsäureanhydrid zwei At. Chlor, als ursprünglich zur unterchlorigen Säure gehörig, abzuziehen, und erst der Rest als frei vorhandenes Chlor anzusehen.

Zwei zur Prüfung dieser Methode ausgeführte, in unserer Quelle mitgetheilte Bestimmungen ergaben, dass dieselbe ganz genau ist. Die in der vorliegenden Abhandlung des Vf. angeführten quantitativen Bestimmungen sind zum Theil nach dieser Methode, meist aber auf folgende Art, welche ebenfalls brauchbare Resultate liefert, ausgeführt worden.

Die Lösung von unterchloriger Säure und Chlor wurde mehrere Minuten lang mit Quecksilber heftig geschüttelt, dann Salzsäure zugesetzt und ohne weiteres Schütteln filtrirt, im Filtrate das Quecksilber mit Eisenoxydulsalz und Kalilauge als Chlorür gefällt und als solches in üblicher Weise bestimmt. Das nach dem Versetzen mit Salzsäure verbleibende Gemenge von Quecksilber u. Quecksilberchlorür wurde mit einer Lösung von Schwefelkalium behandelt, durch welche das Chlorür zersetzt wurde, dann Salpetersäure zugegossen, filtrirt, das Chlor mit Silberlösung gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Nach dieser Bestimmungsart entspricht ein Mol. des gefundenen Quecksilberchlorürs einem Mol. unterchloriger Säure (ClOH), und ein Mol. Chlorsilber einem Atom Chlor.

Was nun den Chlorkalk anbetrifft, so hat man bisher die Constitution desselben hauptsächlich durch die Producte der Einwirkung von Säuren auf denselben er-

kennen wollen; die Angaben über die Natur dieser Producte weichen aber unter einander sehr ab. Nur allein darin herrscht Uebereinstimmung, dass der Chlorkalk beim Zusammenbringen mit einem Ueberschusse starker Säuren Chlor entwickelt und keine unterchlorige Säure. In Betracht, dass die Zersetzungsproducte des Chlorkalkes bisher oft nur qualitativ untersucht worden sind, hierbei aber die unterchlorige Säure neben Chlor, besonders neben einer grossen Menge desselben, sich nur mangelhaft erkennen lässt, wenn nicht deren Reaction auf Quecksilber benutzt wird, hoffte der Vf. auf dem quantitativen Wege noch einige Aufklärung zu bekommen und hat deshalb zunächst die oft angestellten Versuche wiederholt: Chlorkalklösung mit geringen Mengen starker Säuren versetzt und der Destillation unterworfen.

Die angewendete Chlorkalklösung wurde filtrirt, in der klaren Lösung das sogenannte wirksame Chlor durch Titration mit Eisenoxydulsalz bestimmt, und zu abgemessenen Theilen dieser Lösung von stark verdünnten Säuren so viel zugegossen, als zur Zersetzung des angenommenen unterchlorigsauren Kalks eben hinreichte. Der in der Lösung vorhandene freie Kalk verhinderte, dass hierbei die Säure im Ueberschusse war. Die Lösungen wurden destillirt, bis ein Viertel der Flüssigkeit übergegangen war, und das Uebergegangene analysirt.

Nach den in unserer Quelle mitgetheilten Ergebnissen dieser Analysen waren in den analysirten Flüssigkeiten enthalten:

1. Destillat von Chlorkalk mit Schwefelsäure:

erste Probe	auf	ein	Mol.	unterchlorige	Säure	(ClOH)	0,98	At.	Chlor
zweite	„	„	„	„	„	„	„	0,65	„	„
dritte	„	„	„	„	„	„	„	0,83	„	„

2. Destillat von Chlorkalk mit Phosphorsäure:

erste Probe	auf	ein	Mol.	unterchlorige	Säure	0,68	At.	Chlor
zweite	„	„	„	„	„	„	0,55	„	„
dritte	„	„	„	„	„	„	0,39	„	„

3. Destillat von Chlorkalk mit Salpetersäure:

erste Probe	auf	ein	Mol.	unterchlorige	Säure	1,45	At.	Chlor
zweite	„	„	„	„	„	„	1,04	„	„
dritte	„	„	„	„	„	„	1,17	„	„

4. Destillat von Chlorkalk beim Einleiten von Kohlensäure:
auf ein Mol. unterchlorige Säure 0,15 At. Chlor.

Das Verhalten der Chlorkalklösung, wie es sich durch diese Ergebnisse zeigt, lässt sich mit den Formeln

$$CaOCl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + Cl_2 + OH_2$$
$$\text{und } Ca(OCl)_2 + SO_4H_2 = SO_4Ca + Cl_2O + OH_2$$

nicht genügend erklären; denn auch bei der Annahme, dass in der Chlorkalklösung $CaOCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ neben einander gewesen seien, bleibt doch das Schwanken im Verhältnisse der unterchlorigen Säure zum Chlor im Destillate auffällig, da zu den einzelnen Versuchen Portionen derselben Chlorkalklösung verwendet wurden. Es ist deswegen anzunehmen, dass secundäre Processe vor sich gehen. Ein solcher Vorgang, die Einwirkung des Chlors auf schwefels., phosphors. etc. Kalk, ist schon in den Lehrbüchern angegeben. Die Umsetzung geschieht hierbei nach den Formeln:

$$Cl_4 + (SO_4Ca)_2 + OH_2 = (SO_4H)_2Ca + CaCl_2 + Cl_2O$$
$$\text{und } Cl_2 + CO_3Ca = CaCl_2 + CO_2 + Cl_2O.$$

Um zu untersuchen, ob diese Vorgänge das Auftreten solcher Mengen der unterchlorigen Säure, wie sie bei den oben erwähnten Versuchen gefunden wurden, erklären können, brachte der Vf. schwefels., kohlens. etc. Kalk mit frisch bereitetem

Chlorwasser zusammen und destillirte ein Viertel der Flüssigkeit ab. Er erhielt auch hierbei stets ein Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure, und zwar fand er auf ein Mol. unterchloriger Säure ($ClOH$) in dem Destillate von schwefelsaurem Kalke mit Chlorwasser (bei welchem die beiden erwähnten Bestimmungsmethoden angewendet wurden) 0,40 und 0,34, in dem Destillate von phosphors. Kalke mit Chlorwasser 0,29, in dem Destillate von kohlens. Kalke mit Chlorwasser 0,19 At. Chlor.

Ausser der hiernach sehr erheblichen Wirkung des Chlors auf die genannten Salze kann auch noch die Einwirkung desselben auf $CaOCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ und die bekannte Wirkung der unterchlorigen Säure auf $Ca(OCl)_2$ unter Bildung von chlorsaurem Kalke stattfinden.

Bei Beachtung dieser Veränderungen der Zersetzungsproducte des Bleichkalks ist das Resultat der Destillation der Lösungen desselben mit verdünnten Säuren leicht zu erklären; es wäre auffällig, wenn dabei nur Chlor oder nur unterchlorige Säure erhalten würde. Es ergiebt sich hiernach auch, dass durch solche Destillationsversuche kein Aufschluss über die chemische Constitution des Bleichkalks erhalten werden kann.

Es entstand nun die Frage, ob das Wesen des Bleichkalks auf andere Art zu erkennen ist, und der Vf. hat zunächst untersucht, ob der Chlorkalk sich durch Erhitzen wieder in Kalk und Chlor zerlegen lässt.

Er destillirte eine Chlorkalklösung ohne Zusatz von Säure. In der übergehenden Flüssigkeit war Chlor und ganz wenig chlorige Säure enthalten, durch welche das Destillat grün gefärbt erschien. Die Menge des Chlors war um so grösser, je concentrirter die Lösung des Bleichkalks. Zu Anfang der Destillation war die übergehende Flüssigkeit noch fast farblos, gab aber schon starke Reaction mit Silber; jedoch allmälig ging eine Flüssigkeit über, gefärbt wie gesättigtes Chlorwasser.

Alle filtrirten, concentrirten Lösungen des Bleichkalks zeigen diese grüne Farbe, welche wahrscheinlich von freier chloriger Säure herrührt und nicht von freiem Chlore, da die Lösungen nur einen ganz schwachen Geruch zeigen. Die Farbe des Destillats verschwindet am Lichte bald; die filtrirte Chlorkalklösung bleibt auch bei längerem Aufbewahren grün*.

Bei der Destillation von Lösungen von Bleialkali ohne Zusatz von Säure erhielt der Vf. nur Wasser, wenn dieselben einige Zeit mit Ueberschuss von Alkali gestanden hatten; war aber Chlor im Ueberschusse vorhanden, so ging die grösste Menge desselben gleich im Anfang der Destillation über.

Dieser Unterschied in dem Verhalten der Lösungen von Bleichkalk und Bleichalkalien veranlasste den Vf., zu probiren, ob Kohlensäure auf chemisch reinen Bleichkalk einwirkt.

In einer Lösung von Bleichalkalien wurde während der Destillation derselben Kohlensäure eingeleitet. Das Destillat war eine Lösung von unterchloriger Säure und Chlor; aber dieselbe war weit verdünnter als die Flüssigkeit, welche der Vf. von einer gleich starken Bleichkalklösung erhalten hatte. Die Verschiedenheit der Einwirkung der Kohlensäure auf Bleichalkalien und Bleichkalk beobachtete der Vf. auch noch in der Art, dass er durch Lösungen derselben von gleicher Concentration in offenen Gefässen einen gleich starken Strom von Kohlensäure leitete. Hierbei entwickelte die Bleichkalklösung einen weit stärkeren Geruch, und darüber gehaltenes angefeuchtetes Lackmuspapier wurde weit schneller gebleicht, als bei der Lösung des Bleichalkalis.

Liegt dieser Unterschied darin, dass der Bleichkalk $CaOCl_2$, Bleichalkali aber

* Als Nebenerscheinung sei erwähnt, weil neuerdings die rothe Farbe mancher Chlorkalklösungen einem Superchloride des Calciums zugeschrieben wurde, dass der Vf. diese Färbung nur beim Erhitzen unfiltrirter Chlorkalklösungen bemerkte, bei filtrirten Lösungen nicht, dass aber bei diesen durch Zusatz von etwas Eisenchlorid die Farbe hervorgerufen werden konnte.

$KaO\ddot{C}l$ (oder KO,ClO nach der älteren Ansicht) ist (enthält), so scheint es, dass die unterchlorige Säure nicht so schwach ist, als man gewöhnlich annimmt, und ist es nicht unwahrscheinlich, dass sie Kohlensäure austreibt. In der That hat der Vf. mit einer ziemlich concentrirten Lösung von unterchloriger Säure, welche durch Destillation einer Flüssigkeit erhalten war, die man durch Schütteln von Quecksilberoxyd, Chlorgas und wenig Wasser bekommen hatte, aus der Lösung von kohlens. Alkali stürmisch Kohlensäure entwickelt, während eine gesättigte Lösung von Chlor in derselben alkalischen Flüssigkeit nur ein schwaches Aufperlen erzeugte.

Wenn hiernach die unterchlorige Säure Kohlensäure austreibt, so wird sie auch im Stande sein, aus der Bleichverbindung $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2$ Chlor frei zu machen, nach der Formel $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2 + Cl_2O = \ddot{C}a(O\ddot{C}l)_2 + Cl_2$. Liess sich diese Reaction nachweisen, so sprach das für die Existenz der Verbindung $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2$ im Chlorkalk.

Wenn man abgemessene Mengen von Lösungen der unterchlorigen Säure und eines Chlorkalks, welcher durch Chlor gesättigt ist, einzeln mit Quecksilber schüttelt, daneben gleiche Theile der Lösungen erst mischt und dann das Schütteln mit Quecksilber vornimmt, und in beiden Theilen sowohl das Quecksilber, welches als Oxyd-, wie dasjenige, welches als Oxydulverbindung vorhanden ist, bestimmt, so muss sich herausstellen, ob $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2$ oder $\ddot{C}a(O\ddot{C}l)_2$ (CaO,ClO nach der älteren Ansicht) in der Lösung des Bleichkalkes existirt; denn aus der ersteren Verbindung wird durch unterchlorige Säure Chlor frei gemacht, aus der anderen aber durch dieselbe, jedoch nur bei erhöhter Temperatur oder starker Concentration, chlorsaurer Kalk gebildet.

Vor der Ausführung solcher quantitativen Bestimmungen hatte der Vf. den Gehalt beider Lösungen titrimetrisch festgestellt, um weniger unterchlorige Säure zu nehmen, als zur Zersetzung der Verbindung $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2$ hinreichte, und die Bildung von chlorsaurem Kalk zu vermeiden.

30 C.-C. der Lösung von unterchloriger Säure u. 15 C.-C. einer mit Chlor gesättigten Chlorkalklösung wurden einzeln mit Quecksilber geschüttelt u. dann die Gemische vereinigt. Eine zweite Portion dieser Flüssigkeiten wurde erst zusammengegossen u. dann mit Quecksilber geschüttelt. Die Analysen wurden auf die oben zuletzt angegebene Weise vorgenommen, das in der Form von Oxydverbindung vorhandene Quecksilber also schliesslich als Quecksilberchlorür erhalten, das als Oxydulverbindung vorhandene durch die Menge des Chlorsilbers erkannt. Der Vf. erhielt aus den Lösungen, welche vor dem Vermischen mit Quecksilber geschüttelt waren, 0,255 Grm. Quecksilberchlorür und 0,386 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0955 Grm. Chlor und 0,0568 Grm. unterchloriger Säure, oder auf 62,7 Gewichtsthle. Chlor 37,3 Thle. unterchloriger Säure; aus den Lösungen, welche zuerst vermischt und dann mit Quecksilber behandelt waren, erhielt er dagegen 0,178 Grm. Quecksilberchlorür und 0,476 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,1178 Grm. Cl und 0,0396 Grm. $Cl\ddot{O}H$ oder auf 74,8 Thle. Cl 25,2 Thle. $Cl\ddot{O}H$.

Da 1 Mol. Unterchlorigsäure-Anhydrid bei der Einwirkung auf 2 Atome Quecksilber 1 Mol. Oxyd und 1 Mol. Chlorid bildet, 1 Mol. der Verbindung $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2$ 1 At. Quecksilber zu Oxyd macht, unterchlorige Säure und die Bleichverbindung des Chlorkalkes sich aber nach der Formel $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2 + Cl_2O = \ddot{C}a(O\ddot{C}l)_2 + Cl_2$ zersetzen, und durch 1 Mol. unterchlorigsauren Kalk 2 At. Quecksilber zu Oxyd werden, so muss sich die Differenz zwischen den Gewichten der beiden Theile Quecksilberchlorür, welche erhalten wurden, zu der Differenz zwischen den Gewichten der beiden Theile Chlorsilber verhalten, wie das Gewicht eines Moleküles Quecksilberchlorür zu dem Gewichte zweier Moleküle Chlorsilber, oder wie 235,5 : 287.

Der Unterschied in dem Gewichte der beiden Theile Quecksilberchlorür war 0,077 Grm., der Unterschied in dem Gewichte des Chlorsilbers 0,090 Grm., oder wie 235,5 zu 272,8, welche Uebereinstimmung mit den zum Nachweise der Verbindung $\ddot{C}aO\ddot{C}l_2$ erforderlichen Differenzen wohl als genügend angesehen werden kann.

Die Menge der in den Lösungen vorhandenen Chlorsäure war ganz unbedeutend. Eine Bildung der Chlorsäure hätte sich auch durch die Gewichtsdifferenzen der bestimmten Bestandtheile finden müssen, da für die Chlorsäure bildenden Körper nur Chlor und keine das Quecksilber zu Oxydverbindung machende Bestandtheile entstanden wären.

Die durch das Ergebniss dieser Analysen klar gestellte Wirkung der unterchlorigen Säure auf Chlorkalk, wodurch unterchlorigsaurer Kalk und Chlor gebildet werden, beweist, dass im Chlorkalke und auch in der Chlorkalklösung die Verbindung $CaOCl_2$ sich befindet.

Es blieb aber noch die Frage offen, ob ein Zerfallen der Verbindung $CaOCl_2$ in Chlorcalcium und unterchlorigsauren Kalk nicht doch in der wässerigen Lösung allmälig vor sich geht, und eventuell, wie schnell diese Veränderung stattfindet, und ob fremde Körper sie beeinflussen. Diese Fragen hat der Vf. durch folgende Experimente zu beantworten versucht.

Eine frisch bereitete Bleichkalklösung wurde analysirt; die Lösung enthielt in 1000 C.-C. 26,6 Grm. wirksames Chlor (bestimmt durch Titration mit Eisensalz), 32,4 Grm. Chlor im Ganzen und 20,5 Grm. Calcium. Je 100 C.-C. dieser Lösung wurden folgendermaassen behandelt:

In die erste Portion (I) wurde Kohlensäure eingeleitet, so lange noch eine Wirkung derselben zu beobachten war, was durch Filtration eines Theiles der Flüssigkeit und Prüfung des Filtrates mit Kohlensäure ausgeführt wurde. Bei einer zweiten Portion (II) wurde die Chlorkalklösung nur kurze Zeit mit Kohlensäure behandelt, dann 3 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und darauf die Einwirkung der Kohlensäure wieder bis zu Ende getrieben. Eine dritte Portion der Lösung (III) wurde mit etwas schwefelsaurem Natron versetzt und dann, wie bei dem ersten Versuche, Kohlensäure eingeleitet. Eine vierte Portion der Lösung (IV) wurde mit etwas Gyps versetzt und 8 Stunden lang unter öfterem Schütteln stehen gelassen; dann wurde filtrirt und das Filtrat bis zur Beendigung der Wirkung mit Kohlensäure behandelt.

Der bei diesen Versuchen gebildete kohlensaure Kalk wurde abfiltrirt, das Filtrat erhitzt, wodurch sich noch etwas durch die überschüssige Kohlensäure in Lösung erhaltener kohlensaurer Kalk abschied, und die Gesammtmenge desselben bestimmt. Die verschiedenen Portionen — bei jeder derselben wurde der Versuch mit einer zweiten Probe wiederholt — ergaben folgende Mengen von kohlensaurem Kalk:

	I.	II.	III.	IV.
erste Probe	1,480 Grm.	1,010 Grm.	0,982 Grm.	0,653 Grm.
zweite „	1,510 „	1,165 „	1,045 „	0,614 „

Es wurde ferner eine frisch bereitete filtrirte Chlorkalklösung mit Chlorwasser im geringen Ueberschusse versetzt. Ein Theil der Lösung wurde kurze Zeit mit Kohlensäure behandelt und dann die Hälfte dieser Flüssigkeit abfiltrirt. Dieses Filtrat gab beim Einleiten von Kohlensäure auf's Neue eine Fällung von kohlens. Kalk. Die andere Hälfte wurde nach mehreren Stunden filtrirt, und nun konnte man in dieser Flüssigkeit durch Kohlensäure keinen Niederschlag mehr hervorbringen.

Von zwei anderen Proben derselben Chlorkalklösung wurde die eine mit kohlensaurem Kalk, die andere mit Gyps versetzt; nach 8 Stunden gaben deren Filtrate mit Kohlensäure keinen Niederschlag.

Eine mit Chlor übersättigte Chlorkalklösung wurde in drei gleiche Theile getrennt. In dem ersten Theile wurde sofort nach der Herstellung der Lösung durch Kohlensäure kohlensaurer Kalk gefällt und aus diesem im Scheibler'schen Apparate die Kohlensäure entwickelt. Der zweite Theil der Lösung wurde erst nach 24 Stdn. in gleicher Weise behandelt. Der dritte Theil wurde mit Gyps versetzt, 24 Stdn.

lang stehen gelassen, filtrirt, und nun Kohlensäure eingeleitet. Aus dem kohlens. Kalk der ersten Portion erhielt der Vf. 68 C.-C. Kohlensäure, aus dem der zweiten Portion 51 C.-C., und in der dritten Portion wurde durch die Kohlensäure gar kein kohlensaurer Kalk gebildet. Eine gleiche Wirkung wie hierbei durch Gyps hat der Vf. bei solcher mit Chlor gesättigten Chlorkalklösung durch schwefelsaures u. phosphorsaures Natron erhalten.

Bei allen diesen Versuchen konnte der Vf. keine erhebliche Zunahme der Chlorsäure beobachten.

Aus dem Verlaufe dieser Experimente geht deutlich hervor, dass eine Chlorkalklösung beim Aufbewahren verändert wird, und dass darin aus einer durch Kohlens. leicht angreifbaren Verbindung eine durch Kohlensäure nicht oder nur schwer angreifbare Verbindung entsteht. Diese Veränderung wird erheblich befördert durch die Gegenwart von schwefelsaurem, phosphorsaurem etc. Kalk u. durch freies Chlor. Die durch Kohlensäure leicht angreifbare Verbindung kann nur $CaOCl_2$ sein. Ob diese nach der Formel $Ca\begin{cases}-OCl\\-Cl\end{cases}$ zusammengesetzt, also eine Verbindung ist, welche halb aus unterchlorigsaurem Kalk, halb aus Chlorcalcium besteht, oder ob hier das Calcium vierwerthig auftritt, und die Verbindung die Structur $Ca\begin{cases}-Cl\\=O\\-Cl\end{cases}$ hat, lässt der Vf. dahin gestellt. Dagegen glaubt er annehmen zu dürfen, dass in der veränderten Chlorkalklösung sich unterchlorigsaurer Kalk befindet.

Weiterhin bemerkt der Vf. über diesen Gegenstand noch Folgendes:

„Durch die Versuche über die Veränderung, welche eine Chlorkalklösung bei Gegenwart von freiem Chlor und kohlensaurem, phosphorsaurem etc. Kalk erfährt, stellte Vf. fest, dass in der Chlorkalklösung durch den Einfluss der genannten Körper allmälig aus einer durch Kohlensäure leicht angreifbaren Verbindung eine durch dieselbe schwer angreifbare entsteht. Der Vorgang bei dieser Veränderung verläuft nach den beschriebenen Versuchen höchst wahrscheinlich folgendermaassen. Aus $CaOCl_2$ wird durch die Kohlensäure der Luft Chlor frei gemacht, das Chlor wirkt auf kohlensauren Kalk unter Bildung von Chlorcalcium, unterchloriger Säure und Kohlensäure, und diese beiden letzteren wirken wieder auf $CaOCl_2$. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$$CO_2 + CaOCl_2 = CO_3Ca + Cl_2$$
$$Cl_4 + CO_3Ca = Cl_2Ca + CO_2 + Cl_2O$$
$$Cl_2O + CaOCl_2 = Ca(OCl)_2 + Cl_2.$$

Ist freies Chlor und schwefelsaurer, phosphorsaurer etc. Kalk vorhanden, oder wird das Chlor durch Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. frei gemacht, so finden die Reactionen

$$Cl_4 + SO_4Ca + OH_2 = SO_4H_2 + CaCl_2 + ClO_2$$

etc. und dann wieder der Einfluss der unterchlorigen Säure auf $CaOCl_2$ Statt.

Das Endresultat von allen diesen Vorgängen ist, dass aus $CaOCl_2$ $Ca(OCl)_2$ entsteht."

Was das überschüssige Chlorcalcium, nämlich dasjenige, welches dem sogen. unwirksamen Chlor entspricht, anbetrifft, so ist es jetzt wohl als ausgemacht anzusehen, dass dieses Chlorcalcium im Bleichkalke nur mechanisch beigemengt vorkommt und hauptsächlich von der dem Chlor beigemischten Salzsäure herstammt.

Die andere, weniger entschiedene Frage ist, ob der Aetzkalk, welcher auch in den besten Bleichkalken stets in grosser Menge vorhanden ist, mit der Bleichverbindung in chemischer Bindung steht. Die Ansicht, dass dies der Fall sei, ist wohl dadurch entstanden, dass auch durch die sorgfältigste Bereitung kein Chlorkalk dargestellt werden kann, der nicht erhebliche Mengen von Aetzkalk enthält. Sie ist aber

schon durch die besonders in letzterer Zeit gelungene Darstellung sehr hochgradiger Chlorkalke erschüttert, weil diese einen geringeren Gehalt an Aetzkalk haben, als die aufgestellten betreffenden Bleichkalkformeln erlauben.

Der Vf. betrachtet den Aetzkalk als nicht zur chemischen Verbindung des Bleichkalkes gehörig und bekennt sich, was die Ursache davon, dass die Chlorirung nicht bis zur vollen Sättigung des Kalkes getrieben werden kann, anbetrifft, auf Grund der Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, welche im technischen Laboratorium des Carolinum zu Braunschweig ausgeführt wurden und noch fortgesetzt werden, zu der Einhüllungstheorie, welche Bolley angedeutet und Görner vertreten hat, nur mit der Modification, dass es nicht das Chlorcalcium allein ist, welches den Aetzkalk einhüllt und so gegen den Angriff des Chlors schützt, sondern dass auch die entstehende Bleichverbindung $CaOCl_2$ diese Wirkung ausübt.

Die erwähnten Versuche bezwecken die Beantwortung der Frage, ob und unter welchen Verhältnissen pulverförmige Körper durch Gase gesättigt werden können, wenn deren Neigung, chemische Verbindungen zu bilden, bedeutend ist. Diese Versuche haben bereits das Resultat ergeben, dass in den Fällen, wo das Volum der entstehenden Verbindung kleiner ist, als das des ursprünglich vorhandenen Körpers, sich eine solche Sättigung verhältnissmässig leicht erreichen lässt, obwohl gegen Ende der Reaction der Vorgang auch bei solchen Körpern ein äusserst langsamer wird. Ist die gebildete Verbindung voluminöser als die Substanz, so presst sie sich auf ihrer Oberfläche zusammen und hüllt die inneren Theile ein, wodurch sie vor weiterem Angriffe geschützt sind. Auch bei dem Kalkhydrate findet durch Verbindung mit dem Chlor eine Vergrösserung des Molecularvolumens Statt, und ist deswegen anzunehmen, dass in der dadurch hervorgebrachten Einhüllung des Kalkhydrates der Grund für die Existenz desselben im Chlorkalke gesucht werden muss. (J. prakt. Chem. [N. F.] 10. 128; Pol. C.-Bl. 28. 1225.)

Kleine Mittheilungen.

Butteruntersuchungen. (Fortsetzung aus voriger Nr.) Eine chemische Untersuchung polizeilicher Seits kann sich nur auf fremde ungehörige Beimischungen, welche das Gewicht vermehren, sowie auf Färbung der Butter mit giftigem Farbstoffe erstrecken. Die Färbung mit Curcuma, Orleans, Mohrrübensaft ist gegenstandslos, indem sie einerseits von den Producenten nicht abgeleugnet wird und andererseits den Consumenten erwünscht ist. Ebenso wenig liegt der Polizei die Begutachtung der Butter, ob sie frisch, alt oder ranzig ist, ob.

Die Butterproben zur Untersuchung sollen nicht allein von der Oberfläche des Butterstückes oder der in einem Fasse oder Topfe befindlichen Butter entnommen werden, sondern auch aus der Mitte, am Grunde und von den Seiten, besonders bei der Fassbutter, bei welcher man bisweilen Falsificationen durch eine obere Schicht guter Butter verdeckt findet.

Behufs der Untersuchung giebt man

1. in einen gleich weiten Probircylinder (mit Fuss) eine gewisse Menge der Butter, ca. 10 Grm., und setzt das Gefäss in Wasser von 50—60° oder an einen Ort von derselben Temperatur. Die Butter schmilzt und setzt sich innerhalb einer Stunde in dieser Wärme klar ab, vielleicht bleiben einige weissliche Flocken an der Wandung hängen und vermehren also den Bodensatz nicht. Die flüssige Fettschicht ist nach Einwirkung der erwähnten Temperatur völlig oder fast völlig klar und von strohgelber bis gelber Farbe. Der Bodensatz ist weisslich oder weissgelblich, meist locker u. flockig und beträgt nach zweistündigem Absetzen bei einer guten Tischbutter nicht über den siebenten Theil des ganzen Buttervolumens. Er kann übrigens auch den sechsten und fünften Theil des Volumens, z. B. bei wenig gesalzener oder nicht gesalzener Butter, einnehmen, ohne dass dadurch die Butter zum Genusse unbrauchbar wird. Ein solcher starker Bodensatz ist nur ein Zeichen eines ungenügenden Auswaschens und Aussalzens der Butter. Das Maass des Volumens Butterfett und flockigen Bodensatzes nimmt man mit einem Centimeterstabe. Nach dieser Maassbestimmung giesst man

2. ca. 2 C.-C. der flüssigen Butterschicht in einen trocknen Probircylinder und, wenn eine Abkühlung bis auf ca. 30° erzielt ist, ca. 3 C.-C. reine conc. Schwefelsäure behutsam dazu und agitirt sanft, bis Mischung erfolgt ist. Es entsteht eine gelbe, bald in ein helles Gelbroth übergehende

dickliche, klare, durchsichtige Flüssigkeit, welche bei mittlerer Temperatur nicht dunkler wird, aber nach ungefähr einer halben Stunde gallertartig erstarrt und dann weniger oder nicht mehr durchsichtig ist. Bei Gegenwart von Talg oder Schweinefett ist die Mischung mit der Schwefels. Anfangs gewöhnlich von derselben Farbennuance, unter starker Selbsterwärmung tritt aber alsbald ein Dunklerwerden ein, so dass die Mischung nach einer halben Stunde dunkelbraunroth od. braunschwarz erscheint.

3. In einen Probircylinder giebt man ca. 5 C.-C. kalt gesättigte Boraxlösung und ca. 2 Grm. der Butter, kocht unter gelinder Agitation einige Male auf und stellt zum Erkalten bei Seite. Die wässerige Boraxlösung erscheint dann etwas weisslich trübe, aber fast oder ganz farblos, die darauf schwimmende Butterschicht weiss oder weisslich. Wäre die Butter künstlich gefärbt, so würde die Boraxlösung mehr oder weniger braun erscheinen. In diesem letzteren Falle ist die sub 2 angegebene Reaction beziehungsweise werthlos, da eine künstlich gefärbte Butter sich in den meisten Fällen in ihrer Mischung mit Schwefelsäure dunkler färben wird.

4. In einen langen gleichweiten starken Probircylinder giebt man ca. 5 Grm. der Butter und schmilzt sie an einem 60° C. warmen Orte, versetzt sie nun mit einem genau gleichen Volum Benzin, verschliesst mit einem Korke, schüttelt durch einander und lässt die Mischung an einem Orte von ca. 40° C. eine Stunde lang sedimentiren. Das Sediment ist hier etwas dichter und schärfer abgegrenzt als sub 1. Es besteht aus den Substanzen, welche nicht Butterfett sind, wie Käsestoff, Milchzucker, Salz, Wasser. Es wird bei guter Tischbutter den 20. bis 18. Theil des Volumens der ganzen Flüssigkeit umfassen, kann aber auch auf den 15. Theil hinaufgehen, ohne den Werth der Butter als Nahrungsmittel zu beeinträchtigen.

5. Behufs einer näheren Untersuchung des vorstehenden Sedimentes giesst man den grössten Theil der flüssigen Fettschicht ab und giebt den Rest mit Sediment in ein kleines Filter, welches vorher mit Benzin durchnässt wurde. Im Filter bleibt das wässerige Sediment zurück und muss nun mittels Mikroskopes und auch chemisch untersucht werden, indem man sowohl Jodwasser behufs Ermittelung des Stärkemehles, als auch Schwefelwasserstoffwasser behufs Erkennung der Gegenwart metallischer Substanzen heranzieht. Ein starkes Sediment kann auch Kreide, Thon, Gyps, Schwerspath enthalten, vielleicht auch Borax oder etwas Natroncarbonat, welche man zur Bindung einer grösseren Menge Wasser in der Butter angeblich anwendet. Den Käsestoff kann man mit verdünnter Aetzkalilauge lösen und daraus durch Essigsäure wieder abscheiden.

6. Um zu erforschen, ob überhaupt eine Butter auch Butterfett enthält, versetzt man die sub 2 erhaltene Schwefelsäuremischung mit anderthalb Volum Weingeist und erhitzt im Sandbade. Neben dem sich stark bemerkbar machenden Schwefligsäuregeruche tritt bei Gegenwart von Butter der nicht zu verkennende Geruch nach Butteräther und Buttersäure auf. Nach Angabe Bolley's soll jene Schmalzbutter beim Erhitzen missfarbig oder graubräunlich werden, während echte Butter gelb bleibt. Während echte Butter, unter einer Glasglocke den Sonnenstrahlen ausgesetzt, beigelegtes feuchtes Lackmuspapier wegen sich bildender Buttersäure röthen soll, tritt dies bei künstlicher Butter angeblich nicht ein. Anweisungen zur Untersuchung der Butter giebt es mehrere, welchen die verschiedene Löslichkeit der Butter und anderer Fette in Lösungsmitteln zu Grunde gelegt ist. In dieser Beziehung sei daran erinnert, dass die Butter je nach der Jahreszeit und dem Futter der Kühe eben solche Verschiedenheiten zeigt wie andere Fette, z. B. Talg und Schweinefett, dass also die folgenden Untersuchungsmethoden nur mit einiger Reserve ausgeführt werden dürfen.

I. Horsley empfiehlt die Anwendung des Aethers. Man schmelze die Butter in einem auf dem Wasserbade erhitzten Gefässe und überzeuge sich zunächst, ob derselben keine mehligen Substanzen (Weizenmehl, Kartoffelstärke, Arrow-Root, Curcuma etc., welche durch das Mikroskop und mit Hülfe geeigneter Reagentien näher zu untersuchen wären) beigemischt sind. Man mische alsdann die Butter in einer Abdampfschale mit der vier- bis fünffachen Menge heissen Wassers und lasse 2 bis 8 Stunden stehen. Den fest gewordenen Kuchen lege man auf Fliesspapier, um das ihm anhängende Wasser zu entfernen, bringe ein Stückchen in eine weithalsige Flasche und übergiesse es mit Aether bei 18,5° C. Ist die Butter rein, so muss sie sich bei der genannten Temperatur vollständig zu einer klaren citronengelben Flüssigkeit lösen. — Ganz anders als Butter verhält sich Schweineschmalz. Es ist bei der angegebenen Temperatur in Aether mehr oder weniger unlöslich u. liefert eine dicke milchige Flüssigkeit, welche beim Stehen einen reichlichen Bodensatz liefert. Aehnlich verhalten sich Ochsenbratenfett, Hammelfett und Talg, nur ist der Bodensatz, welchen deren Mischung mit Aether absetzt, gröber und flockiger als der, welchen Schweineschmalz liefert. Die Aethereinwirkung bei 18,5° C. giebt somit ein geeignetes Mittel ab, reine Butter von solcher zu unterscheiden, welche mit anderen Fetten verunreinigt ist; auch gestattet bei verfälschter Butter die Grösse des Bodensatzes einen Schluss auf den Umfang der Verunreinigung. Die Temperatur ist bei dieser Prüfung von grösster Wichtigkeit. In der That wird die trübe Mischung der Fette mit Aether schon durch längeres Erwärmen mit der Hand klar; beim Erkalten scheiden sie sich aber wieder aus, während eine durch Erwärmen mit der Hand beschleunigte Lösung von reiner Butter in Aether beim Abkühlen auf 18,5° C. (meistens) klar bleibt. Die Beschaffenheit des Niederschlages gestattet Schlüsse auf die Natur der fremden Fette, indem der aus Schweineschmalz sich absetzende fein und zart, der aus Bratenfett körnig und krystallinisch und der aus Talg lang und fadenartig ist. Die ätherische Butterlösung liefert abgekühlt schöne sternförmige Büschel feiner spiessiger Kryställchen. (Forts. folgt.)

Technische Notizen.

Hohofen-Explosionen, von W. Acherson. Explosionen bei Hohöfen durch Gas sind so allgemein geworden, dass sie bei den Hohofenbesitzern beständige Befürchtungen erregen, und das können sie auch wirklich; denn wenn schon die Zerstörung des Eigenthumes schrecklich ist, so kommen dazu noch häufig Verluste von Menschenleben. Die hohe Temperatur im Herde der nach neuer Methode eingerichteten grossen Hohöfen, die grosse Quantität des darin enthaltenen geschmolzenen Gutes und die gesteigerte Höhe der Schächte sind Gründe für die erhöhte Neigung zu Gas-Explosionen, und die grossen Röhren zur Leitung der heissen Luft vom Reservoir zu den Düsen, von 15—24 Zoll im Durchmesser, geben dem Gase noch mehr Gelegenheit, seinen Weg rückwärts vom Hohofen zu dem Luftbehälter oder zum Maschinenraume zu finden, wo die Explosion gewöhnlich vor sich geht, obgleich sie auch in einigen Fällen, von dem heissen Winde erzeugt, herbeigeführt wurde. Jeder Hohofenbesitzer weiss, was die Veranlassung zu diesen Explosionen ist (nämlich Wasser im Hohofenherde), und so sollten sie auch alle wissen, wie sie sich gegen solche Unglücksfälle schützen können. Es giebt drei einfache Regeln, bei deren genauer Beobachtung in 100 Fällen, wo Wasser in den Herd kommt, 99 Mal die Gefahr verhütet werden wird.

1. Man sehe auf gute Aufseher.

2. Man richte ein geeignetes Luftventil vor, welches sich in der Heiss-Luftröhre mit Leichtigkeit bewegen lässt und zwar nahesu da, wo die Röhren, welche den heissen Luftstrom zu den Düsen leiten, abzweigen. Das schnell zu schliessende Ventil muss, so viel als möglich, besonders nahe dem Punkte angebracht sein, wo der beständige Luftstrom aufhört, wodurch der Rückschlag des Gases durch die Gebläseröhre verhütet wird; oder es muss jede Düse mit einem solchen Ventile versehen werden. Das Beobachtungsloch, durch welches man in die Düse sehen kann, sei stets gut geputst und werde geöffnet, sobald das Gebläse abgestellt ist. Der geeignetste und sicherste Weg ist, das Späheloch zu öffnen, ehe das Gebläse zu wirken aufhört; dann schliesse man das Luftventil und alles im Hohofenherde eingeschlossene Gas wird frei durch das Späheloch austreten.

3. Wo eine geschlossene Gicht in Anwendung steht, sehe man immer nach, dass der Gichtdeckel geöffnet wird, wenn das Gebläse abgestellt ist, und lasse die Gicht offen, bis der Betrieb des Gebläses wiederum beginnt. Um in dieser Beziehung recht sicher zu sein, muss eine kleine Glocke auf der Gicht angebracht werden, und zwar mit einem Drahte versehen, der nach unten an der Front des Gewölbes gezogen werden kann, so dass der Aufseher dem Aufgeber ein Zeichen zu geben im Stande ist, wenn die Gicht geöffnet werden muss, zu derselben Zeit, wo der Maschinenwärter das Zeichen giebt, das Gebläse in Stillstand zu versetzen, oder, wenn es auch nur auf kurze Zeit abgestellt ist. Im Falle eine offene Gicht besteht, ist diese dritte Maassregel unnöthig.

Was der Vf. hier als einfache Maassregeln hingestellt hat, ist leicht zu befolgen und wird keine besondere Verausgabung veranlassen, mit Ausnahme der Einrichtung eines Ventiles. Es giebt eine grosse Menge Oefen, die mit allen diesen Vorsichtsmaassregeln nicht versorgt sind und die keine Mittel haben, die Heiss-Luftröhre zu verschliessen; auch werden die Eigenthümer dieser Oefen vielleicht die Nothwendigkeit dieser Einrichtungen nicht früher anerkennen, bis sie in dieser Hinsicht eine unangenehme Erfahrung gemacht haben. (Engin. and Min. Journ. **17**. Nr. 7; B.- und H.-Ztg. **33**. 178.)

Conservirung von Fleisch, Fetten und Fischen, von Krönig. Vf. schlägt vor, sich hierzu des Kreosots (aus Holztheer) und zwar in der Form von Kreosotsalz, d. h. einer Mischung von 30 Grm. Kochsalz mit 1 Tropfen Kreosot, zu bedienen. Werden zu 50 Grm. geschabtem Rindfleische 3 Grm. Kreosotsalz hinzugefügt und damit gut vermengt, so lässt sich die erhaltene Masse weder mit der Zunge noch mit dem Auge von wohlschmeckendem geschabten Schinken unterscheiden. Bei diesen Verhältnissen käme also auf 1000 Thle. Fleisch 1 Thl. Kreosot. Eine solche „Augenblicksräucherung", wie sie Vf. nennt, wäre auch für Schinken, Speck und anderes Rauchfleisch durch Kreosotsalz an Stelle des gewöhnlichen Kochsalzes zu verwenden; das Kreosotsalz liesse sich vielleicht im Kleinhandel einführen. Mit Hülfe dieses Salzes, meint Vf., liesse sich auch Fleisch in Australien, Amerika etc. conserviren und nach Europa bringen. Dazu solle das magere, von allem Fette befreite Fleisch durch Hackmaschinen zerkleinert, mit Kreosotsalz versetzt und in natürliche oder künstliche Därme gefüllt werden. Die erhaltenen Würste liessen sich wahrscheinlich, in Fässer oder Kisten fest aufeinander gepackt, transportiren, vielleicht auch das ohne Weiteres in Fässer gepackte, mit Kreosotsalz gesalzene Fleisch. Vf. meint, es liesse sich auch wohl das mit Kreosotsalz versetzte transatlantische Fett in Därme verpackt conserviren und transportiren. Schliesslich schlägt er vor, zu versuchen, Fische im rohen, halb oder ganz gekochten Zustande, vom Rückgrate und den hiervon auslaufenden Gräten befreit, mit Kreosotsalz zu einer wurstartigen Masse verarbeitet, in Därme oder in Flaschen gebracht zu conserviren und zu verschicken, oder die ganzen Fische in Fässern mit Kreosotsalz zu verpacken oder mit Kreosotsalz zu behandeln und dann zu trocknen, um sie in solchem Zustande zu verschicken. (6 neue Recepte von Krönig, Berl. 1874; Pol. Notizbl. **29**. 198.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 49. **Chemisches** 9. December 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Untersuchungen über die Dissociation der krystallisirten Salze, von P. A. Favre und C. A. Valson. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Mendelejeff, Ueber Siljeström's Versuche zur Ermittelung der *Dichtigkeitsveränderungen verdünnter Gase.* (Ber. Chem. Ges. **7.** 1339.)

V. Dvořák, Ueber einige *Staubfiguren.* (Pogg. Ann. **153.** 102.)

G. Baumgartner, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die *Ausflussgeschwindigkeit von Wasser aus Röhren.* (Pogg. Ann. **153.** 44.)

F. Exner, Ueber die *Lösungsfiguren an Krystallflächen.* (Pogg. Ann. **153.** 53.)

A. Kundt und **O. Lehmann,** Ueber longitudinale *Schwingungen und Klangfiguren* in cylindrischen Flüssigkeitssäulen. (Pogg. Ann. **153.** 1.)

C. Decharme, *Kälteerzeugung durch Verdampfung* flüchtiger Flüssigkeiten unter Mitwirkung der Capillarität. Ausführl. Mittheilung. (Ann. Chim. Phys. [5] **3.** 236; C.-Bl. 1873. 769; 1874. 1.)

J. Y. Buchanan, Beobachtungen über *Seewasser-Eis.* Vf. ist Chemiker der auf dem Schiffe „Challenger" umherkreuzenden Naturforscherexpedition und hat während des Aufenthaltes in den Südpolargegenden Stücke von Treibeis in Bezug auf Salzgehalt und Schmelzpunkt untersucht. Zwei verschiedene Muster ergaben je 0,1723 und 0,0520 Grm. Chlor auf 1 Lit. Eiswasser; ausserdem wies die qualitative Analyse die Gegenwart von Kalk, Magnesia und Schwefelsäure nach. Treibeis ist somit keine homogene Masse, was übrigens leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, dass das Seeeis während seiner Bildung den auf selbes fallenden Schnee nach und nach einschliesst. Künstlich zum Frieren gebrachtes Seewasser krystallisirte in hexagonalen Tafeln, welche, mit destillirtem Wasser abgespült, zwischen Filterpapier getrocknet und geschmolzen, 1,5780 Grm. Chlor auf 1 Lit. Eiswasser enthielten. Der Schmelzpunkt der Eiskrystalle wurde mittels eines Geissler'schen Normalthermometers −0,3°C. gefunden, welche Temperatur 20 Minuten hindurch (so lange währte die Beobachtung) constant blieb. Ein Stück frisches Treibeis begann bei −1° zu schmelzen; 20 Minuten später war das Thermometer auf −0,9° gestiegen, nach 2½ Stunden auf −0,3°; für ungefähr 1 Stunde war das Eiswasser constant −0,4°. Diese Temperaturbestimmungen zeigen, dass das Salz im Seewassereise nicht blos als mechanisch eingeschlossene Lache enthalten ist, sondern als fester Körper existirt, als Salzkrystalle oder als Mischung von Salz- und Eiskrystallen. Lässt man Kochsalz aus einer Lösung bei Temperaturen unterhalb 0° herauskrystallisiren, so erscheint es in hexagonalen Tafeln; Seewassereis dürfte daher als analog mit den unter Mineralien auftretenden isomorphen Gemengen angesehen werden. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1457.)

B. Delachanal und **A. Mermet,** Lampe zum *Verbrennen von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd* und deren Anwendung zur Photographie. Ein mit 2 Tubulaturen versehener Ballon mit 500 C.-C. Inhalt wird mit Schwammstücken oder Coaks oder Bimsstein gefüllt und letztere mit Schwefelkohlenstoff imprägnirt. Die eine Tubulatur dient zur Zuleitung des Stickoxydes, die andere ist mit einem durchbohrten Korke verschlossen, welcher eine weite, 20 Cmtr. lange Glasröhre trägt. Diese wird mit dicht zusammengewickeltem Eisen-

drathe voll gestopft und dient als Sicherheitsrohr zur Verhinderung einer Explosion innerhalb des Ballons. Man leitet das ausströmende Gasgemenge durch einen Kautschukschlauch zu einer Art Bunsen'schem Brenner, der aber keine Luftzuströmungsöffnungen hat, u füllt das Rohr desselben ebenfalls mit zusammengewickeltem Eisendrathe. Das Stickoxyd bereiten die Vff. der Ersparniss wegen nicht aus Kupfer und Salpetersäure, sondern aus Eisen und einer geeigneten Menge von Schwefelsäure und Salpetersäure in einem continuirlich wirkenden, sich selbst regulirenden Apparate. Die Flamme, die man mit diesem Apparate erhält, ist äusserst hell, kann eine Höhe von 25 Cmtr. erreichen, ist äusserst glänzend und eignet sich besser zur Aufnahme von Photographien als das Magnesiumlicht. Die bei der Verbrennung sich entwickelnden Gase werden durch einen Schornstein abgeleitet. Die spektroskopische Untersuchung der Flamme ergab das Vorhandensein zahlreicher glänzender Linien, ähnlich dem Spectrum des Schwefels. (C. r. **79.** 1078.)

2. Allgemeine Chemie.

F. C. Kowles, Ueber die Beziehungen zwischen dem *Gewichte, dem Volumen und den spec. Gewichte der Elemente* und denen *der Verbindungen*. (Chem. N. **30.** 199.)

F. A. Abel, Studien über die Eigenschaften *explosiver Körper*. (Schluss.) (Pol. Journ. **213.** 427.)

H. Kolbe, *Chemischer Rückblick* auf das Jahr 1873. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 417.)

H. Kolbe, Zur *Erinnerung an Justus von Liebig*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 428.)

Neubauer, *Liebig's Beziehungen zur Thierchemie*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 476.)

Stohmann, *Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 458.)

H. Kolbe, Zur *Erinnerung an Ludwig Glutz*. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **8.** 426.)

3. Anorganische Chemie.

L. Carius, Verhalten des *Ozons gegen Wasser und Stickstoff*. (Ann. Chem. Pharm. **174.** 1.)

Giannetti und **Volta**, *Darstellung von Ozon* durch die Holtz'sche Elektrisirmaschine. Die Vff. haben beobachtet, dass die Entladungen dieser Maschine ein passendes Mittel zur Ozonerzeugung darbieten. In der Absicht, dieses Mittel zu einer ergiebigen Darstellungsmethode zu verarbeiten, berichten sie vorerst über Vorversuche bezüglich des Einflusses der Schnelligkeit des Gasstromes, der Form der Entladung etc., sowie auch über die angewandte Bestimmungsmethode (Jodkalium oder arsenige Säure). Bei Spitzenentladung haben sie die geringste Wirkung beobachtet und als Maximum überhaupt bis jetzt einen Gehalt von 15 Mgrm. Ozon pro Liter Gas erhalten. Bei quantitativer Bestimmung mittels Jodkalium wurde nur beim Durchschütteln (nicht bei einfachem Durchschlagen der Gasblasen) eine vollständige Zerstörung des Ozons erreicht. Das Ozon fanden sie bei 14—20° nicht in Wasser löslich, auch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1462.)

L. Carius, Ueber *Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd in der Natur*. (Ann. Chem. Pharm. **174.** 31.)

Wöhler, *Palladiumoxydul in Wasserstoffgas*. Schon Berzelius beobachtete, dass blau angelaufenes Palladium bei gewöhnlicher Temperatur in Wasserstoffgas die blaue Farbe verliert. Aber auch das schwarze Oxydul, erhalten durch Erhitzen des salpeters. Salzes, wird ohne Hülfe von Wärme momentan reducirt, und zwar unter lebhafter Feuererscheinung. Es kann dies zu einem instructiven Vorlesungsversuche dienen. (Ann. Chem. Pharm. **174.** 60.)

A. Ditte, Untersuchungen über die *Zersetzung einiger Salze durch Wasser*. 1. *Schwefels. Quecksilberoxyd*, HgO,SO_3. Bei gewöhnlicher Temperatur ändert eine Lösung von schwefels. Quecksilberoxyd ihre Farbe rasch; es schlägt sich basisch schwefels. Salz $3\,HgO,\,SO_3$ nieder und das Wasser wird stark sauer. Die Reaction setzt sich fort, wenn man neutrales Salz hinzufügt, bis die Menge der abgeschiedenen freien Schwefelsäure einen gewissen Grenzwerth erreicht. Von diesem Momente an zersetzt sich die Lösung nicht mehr, sondern löst das schwefels. Salz einfach auf, bis sie damit gesättigt ist. Man kann durch Probiren leicht eine Schwefelsäurelösung herstellen, welche, je nachdem man die Säure vermehrt oder vermindert, das neutrale schwefels. Quecksilberoxyd auflöst oder zersetzt; man wird finden, dass eine solche Säure bei der Temperatur von 12° im Liter ungefähr 67 Grm. Schwefelsäureanhydrid enthält. Das basisch schwefels. Quecksilberoxyd, in reinem Wasser unlöslich, löst sich in verdünnten Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure etc.) leicht. Es liegt daher nahe, anzunehmen, dass dieses Salz, wenn es beim obigen Versuche mit schwefels. Wasser in Berührung kommt, sich ebenfalls löst. Die Flüssigkeit, welche man erhält,

wenn man Wasser auf neutrales Sulphat giesst, kann daher neben freier Schwefelsäure neutrales und basisches Salz in Lösung enthalten. Dies ist durch die Versuche des Vfs. bestätigt worden. Dieselben haben Folgendes ergeben. Wenn man bei 12° eine Schwefelsäurelösung, die 67 Grm. Schwefelsäureanhydrid im Liter enthält, mit neutralem Salze HgO,SO_3 in Berührung bringt, so scheidet sich freie Schwefelsäure ab und die Flüssigkeit sättigt sich mit basischem Salze. Sobald der Gehalt an freier Säure obige Grenze erreicht hat, so verliert die Flüssigkeit alle ihre chemische Wirkung auf das neutrale Salz und löst dasselbe einfach auf, ohne es zu zersetzen; ja sie reproducirt dasselbe sogar, wenn eine überschüssige Menge von basischem Salze die Elemente dazu in der Weise liefert, dass dadurch eine Flüssigkeit von dem genannten Säuregehalt entsteht, vorausgesetzt, dass die Temperatur dieselbe bleibt. Der Charakter der Reaction scheint nicht von den relativen Mengen neutralen und basischen Salzes abhängig zu sein; wenn diese irgend welchen Einfluss üben, so überschreiten dessen Grössen nicht die Fehlergrenzen. Wenn man zu einer klaren Lösung von neutralem Salze, welche mit basischem Salze gesättigt ist, immer steigende Quantitäten von Wasser hinzufügt, so schlägt sich basisches Salz nieder, und zwar um so langsamer, je weniger concentrirt die Flüssigkeit ist. Das neutrale Salz verschwindet so allmälig und zuletzt enthält die Flüssigkeit nur noch basisches Salz. Eine Flüssigkeit, welche bei 12° das neutrale Salz nicht mehr zersetzt, thut dies sogleich bei höherer Temperatur. Die Minimalmenge freier Säure, welche nöthig ist zur Auflösung des neutralen Salzes, steigt also mit der Temperatur. Die Gegenwart fremder Säuren in der Flüssigkeit ändert hieran nichts. Es hängt einzig und allein von der Menge der freien Schwefelsäure ab, in welcher Weise die Erscheinungen verlaufen. (C. r. **79**. 915.)

2. *Salpetersaures Wismuthoxyd*, $BiO_3,3NO_5,3HO$. In gewöhnlicher Temperatur wird krystallisirtes salpeters. Wismuthoxyd von Wasser sogleich zersetzt, die Flüssigkeit wird stark sauer und zugleich entsteht, wie bekannt, ein weisser krystallinischer Niederschlag, wenn der Wasserzusatz nicht etwa zu bedeutend war. Die Krystalle sind kleine reguläre hexagonale Tafeln, farblos und durchscheinend, welche der Formel BiO_3,NO_5 mit 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Wasser (je nach der Temperatur, bei der man sie trocknet) entsprechen. Fügt man allmälig immer mehr neutrales Salz hinzu, so nimmt auch die Menge der freien Säure zu, und schliesslich entsteht eine Flüssigkeit, welche das Nitrat nicht mehr zersetzt. Man kann direct durch Verdünnung von Salpetersäure mit Wasser eine Flüssigkeit erhalten, welche keine chemische Wirkung auf das neutrale Nitrat ausübt, auch wenn man sie noch stärker sauer macht, die aber sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag von basischem Salze hervorbringt, wenn man sie mit Wasser mischt. Eine solche Salpetersäure enthält 83 Grm. Säureanhydrid im Liter. Das basische Nitrat löst sich leicht im Wasser, welches freie Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure etc. enthält. Wenn man die Löslichkeit desselben in mehr oder weniger concentrirter Salpetersäure bei 12° untersucht, so findet man, dass eine Lösung mit 83 Grm. freier Säure, wenn sie mit überschüssigem basischen Salz in Berührung gebracht ist, so viel von letzterem auflöst, dass Oxyd und Säure in der Lösung der Formel BiO_3,NO_5 entsprechen. Dies setzt sich fort bis zum Grenzwerthe von 83 Grm. per Liter. Von hier ab aber ändert sich die Erscheinung. Die Mengen des aufgelösten Wismuthoxydes nehmen nicht mehr mit derselben Geschwindigkeit zu; zugleich aber ändert sich auch der Charakter der Lösung, indem diese fähig wird, neutrales Salz ohne Zersetzung aufzulösen. Auch hier übt die Temperatur einen Einfluss. Denn wenn man eine klare Lösung von neutralem Salze erwärmt, so entsteht sogleich ein Niederschlag von basischem Salze, welcher bei der Abkühlung wieder verschwindet.

3. *Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd*, BiO_3,NO_5,HO. Dieses Salz wird ebenfalls durch Wasser in freie Säure und ein noch basischeres Salz zersetzt. Wenn man es mit sehr viel Wasser mischt, so verliert es seinen Glanz, sein krystallinisches Aussehen und seine Transparenz; es geht in ein amorphes Pulver über, während die Flüssigkeit trübe und opalescirend wird. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Zersetzung nur schwach und lässt sich kaum quantitativ bestimmen. Bei 100° aber gelingt dies leicht. Giesst man siedendes Wasser auf das basische Salz, so zersetzt sich dasselbe in der Menge, dass die Flüssigkeit im Liter ungefähr 4,5 Grm. freie Säure enthält, und wenn man das Salz so lange mit siedendem Wasser erschöpft, bis es keine Säure an dasselbe mehr abgiebt, so erhält man schliesslich ein basisches Nitrat, welches der Formel $2BiO_3,NO_5$ entspricht. Letzteres scheint durch siedendes Wasser weiter nicht verändert zu werden. Jede Schwefelsäurelösung, die im Liter weniger als 4,5 Grm. freie Säure enthält, zersetzt das basische Salz sofort unter Trübung der Flüssigkeit und Aufhebung seines Glanzes. Die Flüssigkeit aber klärt sich sofort, wenn man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure den Grenzwerth von 4,5 Grm. erreicht, indem sich die zugesetzte Säure mit dem Salze $2BiO_3,NO_5$ wieder zu dem Nitrat BiO_3,NO_5 verbindet, welches dann in seiner krystallinischen Beschaffenheit und mit seinem lebhaften Glanze wieder auftritt. Hieraus erklären sich die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des käuflichen salpeters. Wismuthoxyds. Fällt man das neutrale Salz mit Wasser, so erhält man zuerst das krystallinische Nitrat BiO_3,NO_5, welches, mehr oder weniger lange mit heissem oder kaltem Wasser gewaschen, sich theilweise zersetzt und seinen Glanz verliert. Das

weisse Pulver, welches übrig bleibt, ist daher ein Gemenge aus beiden basischen Salzen, BiO_3,NO_5 und $2BiO_3,NO_5$, woraus sich sein wechselnder Gehalt an Wismuthoxyd erklärt. Alle diese Gemenge geben an Wasser, mit dem sie geschüttelt werden, freie Salpetersäure ab, und erst nach sehr langem Waschen erhält man, wie erwähnt, ein Salz von der Zusammensetzung $2BiO_3,NO_5$.

4. *Antimonchlorür*, Sb_2C_3. Was über das neutrale salpeters. Wismuthoxyd gesagt worden ist, lässt sich durchaus auch auf das Antimonchlorür anwenden; dasselbe giebt mit Wasser einen weissen Niederschlag von Oxychlorür, Sb_2O_2Cl, während freie Salzsäure von dem Wasser aufgelöst wird, bis die Flüssigkeit 159 Grm. Chlorwasserstoff enthält, von hier ab löst sie das Salz ohne Zersetzung auf. Das Oxychlorür wird seinerseits ähnlich zersetzt wie das basische Wismuthnitrat. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Zersetzung allerdings kaum annehmbar, aber bei 100° werden dem Salze sehr merkliche Mengen freier Salzsäure entzogen, bis die oktaëdrischen Krystalle des Oxychlorürs in durchscheinende farblose Prismen von reiner antimoniger Säure verwandelt worden sind. (C. r. **79**. 956).

4. Organische Chemie.

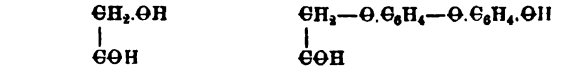
Reinh. Münde, Ueber *Diisopropylketon* und *Methylisopropylketon*. Das Diisopropylketon, $(CH_3)_2CH—CO—CH(CH_3)_2$, wurde durch trockne Destillation von reinem isobutters. Kalk nach den Angaben von Schmidt gewonnen; farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von starkem, ätherischem, etwas campherartigem Geruche, welche bei 124—126° siedet und ein spec. Gew. von 0,8254 bei 17° hat; in Wasser nur wenig löslich, leicht und in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln. Saure schwefligs. Alkalien geben mit demselben keine Verbindung, wogegen es eine reducirende Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung ausübt. Bei der Oxydation resultiren Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure. Nascirender Wasserstoff verwandelt das Diisopropylketon in einen secundären Alkohol der zahlreichen Gruppe der Heptylverbindungen, sowie gleichzeitig in ölige, hochsiedende Producte, in denen wohl das betreffende Pinakon zu suchen sein dürfte. Der hierbei entstehende *Heptylalkohol* siedet bei 131—132° und hat bei 17° ein spec. Gewicht von 0,8323. Derselbe besitzt einen angenehm ätherischen, an Pfeffermünze erinnernden Geruch, ist theilweise in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich. Bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäurelösung geht derselbe wieder in das Diisopropylketon über. — Das Methylisopropylketon, $CH_3—CO—CH—(CH_3)_2$ wird in analoger Weise aus einem molecularen Gemenge von isobutters. und essigs. Kalk dargestellt und durch oft wiederholte Fractionirung aus dem stark acetonhaltigen Rohdestillate isolirt. Wasserhelle, nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 93—94° und spec. Gew. 0,811 bei 15° C. Dasselbe ist identisch mit dem von Frankland und Duppa aus dimethylac:tonkohlens. Aethyl durch Kochen mit Kalihydrat erhaltenen Körper (Siedep. 93,5, spec. Gew. 0,8099 bei 15°). Natriumdisulphit liefert damit eine krystallinische Verbindung, wogegen ammoniakalische Silberlösung davon nicht verändert wird. Oxydirende Agentien zerlegen es in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser. Nascirender Wasserstoff führt das Keton in einen secundären Amylalkohol über, welcher bei 108° siedet und bei 17° ein spec. Gewicht von 0,827 besitzt. Derselbe ist identisch mit dem von Wurtz und später von Kolbe aus Jodamylen dargestellten Amylenhydrat (Siedep. 108°, spec. Gew. 0,826 bei 3°). Oxydirende Agentien verwandeln denselben zunächst wieder in das Methylisopropylketon und bei weiterer Einwirkung schliesslich letzteres in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser. Auch bei der Reduction des Metylisopropylketon, resp. Ueberführung desselben in den bezüglichen Alkohol entstehen schwer siedende, ölige, vermuthlich das entsprechende Pinakon enthaltende Producte, welche jedoch bisher, ebensowenig wie die bei der Darstellung des secundären Heptylalkohols gewonnenen, in eine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnten. Schliesslich erwähnt Vf. noch des *Isobutyramids*, $(CH_3)_2CH—CONH_2$, welches aus dem bei der Darstellung der Isobuttersäure gewonnenen isobutters. Isobutyl durch Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre bei 170° dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt in dünnen, schuppenförmigen, glänzenden Krystallen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der krystallinischen Verbindung wurde bei 124,5°, der der sublimirten bei 122° gefunden; Vf. hält jedoch den ersteren, obschon er sonderbarer Weise um 9,5° höher liegt, als der des normalen Butyramids, für richtiger, da bei der Sublimation eine kleine Menge des Amids sich zersetzt haben kann. (Ber. Chem. G. **7**. 1370.)

H. Hlasiwetz und **H. Weidel**, Ueber das *Peucedanin* und das *Oroselon*. Die früheren Arbeiten über diese Verbindungen haben über die Natur derselben noch keinen genügenden Aufschluss gegeben. Die Vff. stellten daher mit reinem Peucedanin (von H. Trommsdorff in Erfurt) Versuche an. Dasselbe bestand aus fast ganz farblosen, kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, war geruch- und geschmacklos. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte sich die Eigenthümlichkeit, dass es in sehr dünnen Röhrchen, gepulvert eingefüllt und dann an einem Thermometer befestigt, im Oelbade erhitzt bei 81—82° C. schmolz. Das geschmolzene Peucedanin erstarrte äusserst langsam, und hierauf wieder erhitzt zeigte

es den Schmelzpunkt 74—75° C., der von nun an sich nach dem Erstarren immer wieder einstellte (Bothe). Um den Körper in Oroselon überzuführen, wurde eine calcinirte Lösung desselben mit rauchender Salzsäure behandelt, worauf sofort die Umsetzung erfolgt. Nach dem Reinigen zeigt sich das Oroselon in Gestalt völlig weisser, wollig zusammenhängender, äusserst feiner Nadeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Aether und Benzol schon in der Kälte, in Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen löslich. Von kalter, sehr verdünnter Aetzlauge wird es nur spurenweise gelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Schmelzpunkt 177°, Erstarrungspunkt 140—130°. Die Analysen des Oroselons ergaben übereinstimmend die Formel $C_{14}H_{12}O_4$. Vergleichende Versuche ergaben, dass dieses aus Peucedanin erhaltene Oroselon nicht ohne Weiteres als identisch mit dem aus *Athamantin* (Schnedermann und Winkler) erklärt werden kann. Andere Versuche über die Einwirkung von Kali auf Peucedanin (auf welche zu verweisen ist) führten zu dem Resultate, dass demselben die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ zukommt, wonach es zu dem Oroselon in der einfachen Beziehung eines Methylderivates steht: Oroselon $C_{14}H_{12}O_4$, Peucedanin $C_{14}(CH_3)_2H_{10}O_4$. Das Oroselon seinerseits gab mit schmelzendem Kalihydrat Essigsäure und Resorcin nach $C_{14}H_{12}O_4 + 2H_2O = C_2H_4O_2 + 2C_6H_6O_2$. Unterwirft man das Peucedanin der gleichen Behandlung, so bedarf es eines langen, bis zur Wasserstoffentwickelung gehenden Schmelzens, um eine Zersetzung herbeizuführen, von deren Producten nur eine ganz geringe Menge Resorcin leicht zu erkennen ist. — Mit Acetylchlorid erhitzt gab das Oroselon ein Derivat, dessen Analyse keinen bestimmten Anhaltspunkt dafür bot, ob ein Mono- oder Diacetylderivat vorlag. Mit Valerylchlorid dagegen erhielt man Monovaleryloroselon. Der letztere Versuch wurde angestellt, um zu erfahren, ob aus dieser Reaction Athamantin hervorgeht oder nicht. Das Valeryloroselon ist nun bestimmt nicht identisch mit dem Athamantin, welches bei seiner Zersetzung auf 1 Mol. Oroselon 2 Mol. Valeriansäure liefern soll. Nach diesen und anderen Versuchen erklären die Vff. das Verhältniss des Peucedanins und Orselons durch folgende Formeln:

Oroselon Peucedanin.

Nach diesen Formeln kann das Oroselon auch betrachtet werden als ein Derivat des Aldehyds der Glykolsäure:



Aldehyd der Glykolsäure Oroselon.

Das Peucedanin wäre dann gewissermaassen das dem aldehydartigen Oroselon entsprechende Keton. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 67.)

E. Hepp, Ueber die Verbindung von *Crotonchloral mit Benzol:* Diphenyltrichlorquarten und dessen Derivate. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1420.)

E. Hepp, Ueber die Verbindungen von *Monochloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen:* Diphenyläthylen, Ditolyläthylen, Diäthylstilben, Tetramethylstilben und Hexamethylisostilben. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1409.)

Jul. Post, Vorläufige Mittheilungen über chemische und physikalische Eigenschaften der sämmtlichen bekannten *Nitroabkömmlinge des Phenols.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1322.)

Schichuzky, Ueber eine neue Methode der *Bildung von Azoverbindungen.* Diese besteht darin, dass man unter Erwärmen Bleioxyd auf die Amidoverbindungen einwirken lässt. So wurde aus Amidonaphtalin Azonaphtalin, aus Anilin Azobenzol u. Azophenylen, aus festem Toluidin Azotoluol erhalten. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1454.)

A. Rinne und **Th. Zincke**, Ueber *Orthonitrobenzol.* (Ber. Chem. Ges. **7**. 1372.)

R. Gnehm, Ueber Derivate des *Methyldiphenylamins.* Mischt man Methyldiphenylamin mit Salpetersäure und erwärmt das Gemisch, so tritt plötzlich eine äusserst lebhafte Reaction ein: Ströme von salpetriger Säure entweichen, und wenn die Reaction durch Erwärmen so lange unterstützt wird, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so erhält man neben der Salpetersäurelösung eine gelbe krümelige Masse. Die Salpetersäurelösung enthält neben wenig Pikrinsäure etwas harzige Substanzen, welche letzteren beiden Körper auch der gelben krümeligen Masse in geringer Quantität beigemischt sind. Man kann dieselben durch Auskochen mit heissem Wasser entfernen und dadurch vom Hauptproducte, das in Wasser beinahe unlöslich ist, trennen. Der gut ausgewaschene Rückstand kann aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt erhalten werden. Analysen dieses Kö rpers führten zu

der Formel: $N\begin{cases}C_6H_2(NO_2)_2\\ C_6H_2(NO_2)_2\\ H\end{cases}$. Dieses *Dipikrylamin* ist, wie erwähnt, im Wasser beinahe unlöslich, ebenso in Aether, wenig löslich in einem Gemische von Alkohol und Wasser, etwas mehr in reinem Alkohol. Das beste Lösungsmittel ist Eisessig. Aus heiss gesättigten Lösungen krystallisirt das Dipikrylamin in durchsichtigen hellgelben Prismen; es schmilzt bei 233—234° unter Zersetzung. Bei vorsichtigem langsamen Erhitzen sublimirt es in gelben Nädelchen, bei raschem Erhitzen findet lebhafte Verpuffung Statt. Mit Barythydrat entsteht eine schön roth gefärbte krystallinische Barytverbindung. Auch ein Ammoniaksalz wurde dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1399.)

L. B. Hall, Ueber *Nitrosalicylsäuren*. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1320.)

M. Hayduck und **Limpricht**, Ueber *Orthoamidoparasulphotoluolsäure* (vergl. C. Bl. 1874. 518). Diese Säure giebt eine Nitrodiazoverbindung, welche beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in dieselbe Nitroorthokresolparasulphosäure übergeht, die auch beim Kochen mit Wasser entsteht. Die Diazoverbindung verhält sich ebenso. Von rauchender Schwefelsäure wird sie in die Orthokresolparasulphosäure verwandelt. — Aus der Orthobromparasulphotoluolsäure bildet sich beim Nitriren dieselbe Nitrobromsulphotoluolsäure, welche aus der Nitrodiazoverbindung beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure entstand. — Die Nitrobromsulphotoluolsäure wird in ammoniakalischer Lösung von Schwefelwasserstoff zu Amidobromsulphotoluolsäure reducirt. — Die Diazoverbindung der Dibromorthoamidoparasulphotoluolsäure ist ein gelatinöser, aus sehr feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher mit Wasser gekocht die Dibromorthokresolparasulphosäure liefert etc. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1353.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Heinr. Struve, Zur Geschichte der *Gährungserscheinungen*. Nachdem in neuerer Zeit verschiedene Arbeiten über Gährung ausgeführt wurden und namentlich nach der Mittheilung von Traube (C.-Bl. 1874. 535) hält es Vf. für geboten, an eine von ihm u. Döpping schon im J. 1847 veröffentliche Untersuchung zu erinnern, welche im Petersb. Bulletin gedruckt und dann auch in das Journ. für prakt. Chem. aufgenommen worden ist. Das Resultat derselben war: „Die Gährung der Trauben wird nicht durch die Hefenzellenbildung bedingt; diese ist nur eine secundäre Erscheinung, die hervorgebracht wird durch die Einwirkung der Luft auf den Traubensaft. Die Gährung des Traubensaftes erfolgt auf gleiche Weise in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wie in einer von Kohlensäure." (Ber. Chem. Ges. **7**. 1327.)

Moritz Traube erkennt den in der vorigen Mittheilung von Struve und Döpping erhobenen Prioritätsanspruch insofern an, als sie die ersten waren, die eine alkoholische Gährung der Traube ohne Hefe chemisch und mikroskopisch sicher festgestellt haben. Allein nicht der Trauben*saft* gährt ohne Hefe, wie diese meinen, sondern blos die unversehrten Trauben oder die unversehrten Parenchymtheile derselben. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1402.)

F. Selmi, Untersuchungen über *Milch*. Den von Millon und Commaille als *Lactoproteïn* bezeichneten Milchbestandtheil hat Vf. nicht auffinden können, als er frische gesunde Milch bei niedriger Temperatur (1—2°) u. ohne Anwendung von Säuren oder Metallsalzen rasch verarbeitete. Durch Filtration lässt sich das suspendirte Caseïn abscheiden. Dasselbe ist nur ungelöst, aber nicht unlöslich, da es sich bei Wasserzusatz auflöst. Die filtrirte Milch, mit $^1/_5$ Volumen absoluten Alkohols versetzt, giebt einen Niederschlag von gelöstem Caseïn. Werden zum Filtrate noch weitere $^4/_5$ Volumen Alkohol gesetzt, so scheidet sich ein vom Caseïn sehr verschiedener als Gelactin [Galactin?] bezeichneter Eiweisskörper aus. (Ein Galactin genannter leimgebender Eiweissstoff wurde aus der Milch bereits von Morin 1854 abgeschieden.) Letzterer ist viel löslicher als die beiden Caseïne u. besitzt eine stärkere alkalische Reaction. Wird die Lösung schwach mit Milchsäure angesäuert, so fällt Alkohol dann ein sauer reagirendes Product, welches aber, wiederholt aus Wasser gefällt, wieder alkalische Reaction annimmt. Nur das suspendirte Caseïn wird durch Lab coagulirt; wird aber das Serum zum Kochen erhitzt, so coagulirt auch das gelöste Caseïn nebst einem Theile des Gelactins. Die wässerige Gelactinlösung trübt sich bei 50°, scheidet aber erst bei 95—100° Flocken ab. Sonst verhält sie sich wie Eiweisslösungen. Bei 1—2° aufbewahrte Milch kann durch geringe Mengen von Lab innerhalb 4 bis 5 Tagen coagulirt werden, ohne die alkalische Reaction zu verlieren. Einen nur durch Quecksilbersulphat fällbaren Eiweisskörper, wie ihn Millon und Commaille beschrieben, hat Vf. aus der Milch nicht erhalten können, auch nicht aus den von den Weingeistfällungen herrührenden eingedampften Mutterlaugen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1463.)

M. Mercadante, *Verhalten der Gerbsäure zu Humus*. Vf. hat wässerige Auszüge von Dünger und Humus mit Gerbsäure versetzt und einen Niederschlag von organischer Sub-

stanz erhalten, welcher auch den grössten Theil der für das Wachsthum der Pflanzen wichtigen Mineralsubstanzen einschliesst. Er findet hierin eine Erklärung des schädlichen Einflusses, welchen gerbsäurehaltige Mineralien auf viele Pflanzen ausüben. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1463.)

Fr. Nobbe, Ueber die *Keimungsreife der Fichtensamen*. (Landwirthschaftl. Ver.-St. **17.** 277.)

Alb. Hilger, Beiträge zum *Reifungsprocesse der Weintrauben*. (Landw. Vers.-Stat. **17.** 245.)

Jos. Hanamann, Anbauversuche mit verschiedenen *Zuckerrübensorten*. (Landw. Vers.-St. **17.** 261.)

O. Krause, *Kohlenoxyd im Tabakrauche*. Vf. hat verschiedene Bestimmungen ausgeführt, aus denen sich ergiebt, dass neben der Kohlensäure im Tabakrauche immer auch Kohlenoxyd auftritt und zwar zwischen 5 und 13 Volumprocent. (Pol. J. **213.** 495.)

Ed. Schaer, Ueber den Einfluss der *Alkaloide* auf gewisse Eigenschaften des *Hämoglobins*. Aus des Vfs. Beobachtungen geht u. A. hervor, dass einmal die Ozonübertragung beim Hämoglobin durch die Gegenwart von Alkaloiden, unter normalen Reactionsbedingungen, nicht geschwächt wird, und zweitens lässt sich noch folgern, dass hierbei, wenn in der That (was Vf. aber für sehr fraglich hält) bei dem Phänomen der Ozonübertragung das zu übertragende als Ozon wirkende Sauerstoffatom in vorübergehende lockere Verbindung mit dem Blutfarbstoff (oder andere organische Ueberträger) tritt, diese Verbindung — wenn Alkaloide bei der Reaction mitwirken —, nicht fester, sondern weit eher lockerer wird, so dass die Wiederabgabe des ozonisirten Sauerstoffs an ozonbegierige Substanzen erleichtert, mithin die Ozonreaction intensiver erscheint. (Ber. chem. Ges. **7.** 1345).

F. Baumstark, Ueber eine *neue Verbindung aus dem Harne*. (Ann. Chem. Pharm. **173.** 342. C.-Bl. 1873. 585.)

F. Selmi, *Verhalten des Harns nach Phosphorvergiftung*. Der frische Harn nach Phosphorvergiftung entwickelt mit Zink- und Schwefelsäure keinen Phosphorwasserstoff, wohl aber, wenn er nach 24 Stunden einen laugenartig unangenehmen Geruch angenommen hat. — Gallensäure und Milchsäure hat Vf. in den untersuchten Harnen nicht auffinden können. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1463.)

Mac Kendrick und **Dewar**, *Physiologische Wirkung der Chinolin- und Pyridinbasen*. Die zahlreichen Versuche haben zu folgenden Schlussfolgerungen geführt: 1. Die Glieder der aus Cinchonin erhaltenen Reihen zeigen keinen Unterschied von denen der Theer-Chinoline und -Pyridine 2. Die verschiedenen Basen der Pyridinreihe rufen Wirkungen gleicher Art hervor und unterscheiden sich blos in Intensität; je höher in der Reihe, um so geringer wird die letale Dose. 3. Die höheren Glieder der Pyridinreihe sind in Wirkung den niederen Gliedern der Chinolinreihe ähnlich; doch ist die letale Dose der Pyridine weniger als halb die der Chinoline. 4. Vergleicht man die Wirkung von Chinolin (C_9H_7N) mit Parvolin ($C_9H_{13}N$), von Collidin ($C_8H_{11}N$) mit Coniin ($C_8H_{15}N$), oder von Dipyridin ($C_{10}H_8N_2$) mit Nicotin ($C_{10}H_{14}N_2$), so zeigt sich, dass, abgesehen von chemischer Structur, jene Basis physiologisch am wirksamsten ist, welche die grösste Menge Wasserstoff enthält. 5. Keine der untersuchten Substanzen besitzt paralytische Wirkung auf das Herz; Tod wird durch erschöpfende Convulsionen oder Paralyse der Respirationscentra herbeigeführt. 6. Die mittels Condensation verdoppelten Pyridinbasen, wie Dipyridin, Parapicolin etc. sind nicht nur physiologisch energischer als die einfachen Basen, sondern sie differiren von den letzteren auch in der Art der Wirkung, in welcher Beziehung sie Aehnlichkeit mit solchen natürlichen Basen zeigen, die eine ähnliche chemische Constitution besitzen. (Ber. chem. Ges. **7.** 1458.)

C. v. Schroff jun., Ueber den *Werth des löslichen Eisenoxydsaccharates als Antidotum gegen arsenige Säure* und über die *giftigen Wirkungen der arsenigs. und arsens. Alkalien*. (N. Rep. Pharm. **23.** 618.)

A. Hirschberg, *Giftiges Vanille-Eis*. (Arch. Pharm. [3] **5.** 437.)

E. B. Shuttleworth, Ueber die Fähigkeit des *Glycerins*, die Wirkungen der *Adstringentia* zu mildern. (Arch. Pharm. [3] **5.** 432.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

S. R. Paykall, *Rauit*, ein *neues Mineral* von Brewig. An der Insel Samö bei Brewig in Norwegen kommt ein Mineral vor, das noch nicht bestimmt zu sein scheint. Es ist ein grauschwarzer Zeolith von feinkörniger Textur, der eine Metamorphose von Elanolith sein muss, da er in dieses Mineral deutlich übergeht. Vf. schlägt für dieses Mineral den Namen Rauit vor, von Rau, der altnordischen Göttin des Meeres, weil das Mineral auf derselben Insel wie Azirin gefunden ist. Die chemische Zusammensetzung ist 39,21 p. c. SiO_2, 31,79 Al_2O_3, 0,57 Fe_2O_3, 5,07 CaO, 11,55 Na_2O, 11,71 H_2O. Hieraus berechnet sich die Formel $Al_2O_3.SiO_2 + {}^2/_3Na_2O.SiO_2 + 2H_2O^1/_3CaO$. Der Rauit steht somit nahe dem Thomsonit, dessen Formel

$2(Al_2O_3 + {}^{3}/_{4}CaO\ {}_{1}/_{4}Na_2O\ SiO_2) + 5H_2O$ ist. Der Rauit ist völlig glanzlos; er enthält in kleiner Menge mehrere fremdartige Einschlüsse, wie Hornblende u. a., gleich wie es der Fall mit dem Elaeolith ist. Vor dem Löthrohre schmilzt der Rauit nur sehr schwierig und in dünnen Kanten. Sp. G. bei 13° C. = 2,48, H = 5. Der Rauit kommt nicht krystallisirt vor. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1334.)

E. Pratz, Analyse des *Wassers aus dem Aralsee*. Die Proben wurden der chemischen Gesellschaft von der Kais. Russ. Geogr. Ges. zu Petersburg übersandt. Aus der Analyse folgt eine völlige Uebereinstimmung der Bestandtheile mit denen des Wassers aus dem Kaspischen Meere (aus dem südlichen Theile des letzteren). (Ber. Chem. Ges. **7**. 1454.)

R. W. E. Mac Ivor, Ueber *Dufrenoysit*. Das untersuchte Mineral stammt aus der Schweiz, ist schwarzgrau, hat ein spec. Gew. von 5.52, schmilzt vor dem Löthrohre, unter Ausstossen von Arsendämpfen, zu einer schwarzen Masse. Die analytischen Zahlen sind (kleine Mengen von Schwefelblei und Schwefeleisen bei Seite gelassen): 46,05 Kupfer, 2,43 Silber, 18,79 Arsen, 32,46 Schwefel. Denkt man sich das Silber durch äquivalente Mengen Kupfer ersetzt, so stimmen die Zahlen ganz gut mit der Formel Cu_3AsS_4 überein. Strockar-Ehrer's Ansicht, dass Schwefelarsenkupfer dimorph sei, ist soweit richtig, denn die obige Formel kommt auch dem Enargit zu. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1459.)

8. Technische Chemie.

Joh. Stingl, *Apparate für die chemische Grossindustrie* auf der Wiener Weltausstellung 1873. (Pol. J. **214**. 117.)

Salvétat, Ueber *Steinzeug* mit Feldspathmasse. (Pol. C.-Bl. **28**. 1295.)

G. Hodek, *Kalköfen mit Gasfeuerung und Absaugung der Kohlensäure* (für Zuckerfabriken). (Pol. C.-Bl. **28**. 1281.)

C. H. Viedt, Ueber *Anilintinten*. (Pol. J. **214**. 167.)

Untersuchungen über die Dissociation der krystallisirten Salze,

von

P. A. Favre und C. A. Valson.

Wenn man die Lösungserscheinungen für verschiedene Salze vergleichend untersucht, so ist es wichtig, zuerst mit sehr verdünnten Lösungen zu experimentiren; deshalb haben die Vff. bei ihren früheren Untersuchungen mit normalen Lösungen gearbeitet, d. h. mit solchen, welche in 1 Kilogrm. Wasser 1 Aeq. Salz, ausgedrückt in Grammen, enthalten. Die vorliegenden Versuche erstrecken sich nun auf mehr und mehr concentrirte Lösungen.

Um den Verlauf der Erscheinung innerhalb weiter Grenzen zu verfolgen, wurden zuerst Salze gewählt, die zu den löslichsten gehören und überdies solche, die beim Krystallisiren eine gewisse Anzahl von Wassermolekülen einschliessen, damit man die Wirkungen vergleichen konnte, welche einerseits durch die Auflösung der wasserhaltigen, andrerseits durch die der wasserfreien Salze hervorgebracht werden.

Dem Zwecke der Untersuchung entsprechend wurde zuerst eine lange Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Dichtigkeit der Salze und ihrer mehr und mehr concentrirten Lösungen zu bestimmen. Zur Darstellung der Lösungen löste man in je 50 Grm. Wasser allmälig immer steigende Mengen desselben Salzes. Diese Quantitäten differirten nur wenig, so dass man sich gestatten durfte, auch die zwischenliegenden Dichtigkeiten danach zu berechnen. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nahm man immer ein und dieselbe Flasche, welche 33,823 Grm. destillirtes Wasser bei 24,65° fasste. Folgende Tabelle giebt die Resultate, welche man für salpeters. Calcium erhielt. P bezeichnet das Gewicht der Salzlösung, welche der Ballon fasst; P_1 das Gewicht des Wassers, und $D = \frac{P}{P_1}$ die Dichte, bezogen auf die des Wassers für gleiche Temperatur.

Salpetersaures Calcium, $NO_6Ca,4HO$
($t = 24{,}65^0$).

Wasser	Salz	P	P_1	$D = \frac{P}{P_1}$
50 Grm.	5 Grm.	35,449 Grm.	33,823 Grm.	1,0481 Grm.
50	10	36,855	33,823	1,0897
50	15	38,109	33,823	1,1268
50	25	40,262	33,823	1,1904
50	35	42,036	33,823	1,2428
50	50	44,150	33,823	1,3053
50	60	45,256	33,826	1,3380

Jede der folgenden Tabellen besteht aus zwei Theilen; die erste Hälfte umfasst die Versuche für die Auflösung des wasserhaltigen Salzes, die andere diejenigen, welche sich für das wasserfreie Salz berechnen. Die letzteren leiten sich leicht aus den ersteren ab, indem man das Krystallwasser in Rechnung zieht. Es wurde übrigens zur Controle eine gewisse Anzahl von Salzen in dieser Beziehung direct untersucht, indem man Salz sowohl in wasserfreiem als in wasserhaltigem Zustande löste. Jede Tabelle enthält vier Columnen. Die erste, N, giebt die Zahl der Salzäquivalente (wasserhaltige oder wasserfreie) in Grammen, gelöst in derselben, immer gleichen Menge (1 Kilogrm.) Wasser an; die zweite Columne, D, enthält die Dichtigkeit der entsprechenden Lösungen; die dritte, V, giebt die Volumen derselben an, welche Werthe man erhält, indem man die Dichtigkeit, D, durch das Gesammtgewicht des Wassers und des darin enthaltenen Salzes dividirt; diese Zahlen repräsentiren Cubikcentimeter. Um z. B. in der ersten Tabelle den Werth von V=1066 zu erhalten, welcher der Lösung von 1 Aeq. $ClCa,6HO$ in 1 Kilogrm. Wasser entspricht, dividirt man das Gesammtgewicht 1000+109,5 durch die gefundene Dichte 1,041. Die letzte Columne, v, giebt die successiven Volumenzunahmen, welche durch jedes Aequivalent des gelösten Salzes hervorgebracht werden. Endlich findet sich am Fusse in jeder Tabelle noch eine Zeile, welche zwei Werthe D_1 und v_1 enthält. D_1 repräsentirt die Dichte des Salzes im festen Zustande; v_1 das Volumen von 1 Aequ. Salz $= \frac{P}{D_1}$.

Die Salze, mit denen die Versuche ausgeführt wurden, sind folgende: Chlorcalcium, Chlorstrontium, Kobaltchlorür, Nickelchlorür, Kupferchlorür, schwefels. Natrium, schwefels. Magnesium, schwefels. Mangan, schwefels. Nickel, schwefels. Zink, schwefels. Kupfer, salpeters. Calcium, salpeters. Strontium, salpeters. Nickel, essigs. Natrium, essigs. Zink und kohlens. Natrium.

Wie die Vff. schon früher dargethan haben, ist die Lösung der wasserfreien Salze immer von beträchtlicher Contraction begleitet. Dies lässt sich namentlich für das kohlens. Natrium und die Sulphate des Magnesiums, Nickels, Zinks und Kupfers erkennen. So hat z. B. das Aequivalent des wasserfreien schwefels. Zinks ein Volumen = 23,7 C.-C., und wenn man es in 1 Liter Wasser löst, beträgt das Volumen nur 997 C.-C. Es findet also eine Zusammenziehung von 1023,7—997=26,7 C.-C. Statt.

Die Effecte der Coërcition, hervorgebracht durch Auflösung von 1 Aeq. wasserfreiem Salz, sind nicht immer die gleichen; sie nehmen mit zunehmender Concentration der Flüssigkeit ab. Dies ergiebt sich aus den Werthen von v. Für das kohlens. Natrium z. B. bringt das erste Aequivalent nur eine Volumenvermehrung von 1 C.-C. hervor, das zweite eine solche von 4, die folgenden von 7, 9, 11 C.-C. Man erkennt zugleich aus den Werthen von v, dass die Veränderungen der Coërcitionswirkung für die ersten Mengen Salz am grössten sind; dann nehmen sie ab und werden allmälig constant, was sich besonders beim Kupferchlorür und bei den Nitraten des Calciums, Strontiums und Nickels beobachten lässt. Die wasserhaltigen Salze bringen

ClCa,6 HO — p = 109,5 Grm., t = 24,3°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,041	1066	66
2	1,076	1133	67
3	1,106	1201	68
4	1,138	1269	68
5	1,157	1337	68
6	1,179	1406	69
7	1,198	1475	69
8	1,214	1545	70
9	1,229	1615	70
10	1,242	1686	71
11	1,255	1756	70

$D_1 = 1{,}697$, $v_1 = 64{,}5$

ClCa — p = 55,5 Grm., t = 24,3°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,043	1012	12
1,084	025	13
1,122	1039	14
1,159	1054	15
1,193	1070	16
1,227	1086	16
1,258	1103	17

$D_1 = 2{,}127$, $v_1 = 26{,}1$

ClCu,2 HO — p = 85,5 Grm., t = 22,9°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,057	1027	27
2	1,108	1057	30
3	1,154	1089	32
4	1,197	1121	32
5	1,238	1153	33
6	1,275	1187	34
7	1,309	1221	34
8	1,341	1256	35
9	1,371	1291	35
10	1,399	1326	35
11	1,425	1362	36
12	1,449	1398	36

$D_1 = 2{,}390$, $v_1 = 35{,}8$

ClCu — p = 67,5 Grm., t = 22,9°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,059	1008	8
1,114	1019	11
1,165	1032	13
1,213	1047	15
1,257	1064	17
1,299	1081	17
1,340	1099	18
1,379	1117	18
1,416	1135	18
1,453	1153	18

$D_1 = 2{,}035$, $v_1 = 26{,}2$

ClSr,6 HO — p = 133,5 Grm., t = 24,7°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,063	1066	66
2	1,118	1133	67
3	1,166	1201	68
4	1,207	1271	70
5	1,243	1341	70
6	1,275	1412	71
7	1,304	1483	71
8	1,330	1555	72
9	1,354	1626	71
10	1,376	1697	71
11	1,396	1768	71

$D_1 = 1{,}932$, $v_1 = 69{,}1$

ClSr — p = 79,5 Grm., t = 24,7°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,067	1012	12
1,130	1026	14
1,190	1041	15
1,247	1057	16
1,301	1074	17
1,352	1092	18
1,401	1111	19

$D_1 = 3{,}035$, $v_1 = 26{,}2$

ClCo, 6 HO — p = 119 Grm., t = 23,9°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,055	1061	61
2	1,101	1124	63
3	1,141	1189	65
4	1,177	1254	65
5	1,209	1319	65
6	1,238	1384	65
7	1,264	1450	66
8	1,287	1516	66
9	1,309	1582	66

$D_1 = 1{,}898$, $v_1 = 62{,}7$

ClCo — p = 65 Grm., t = 23,9°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,058	1007	7
1,112	1016	9
1,164	1027	11
1,213	1039	12
1,260	1052	13
1,304	1066	14

ClNi, 7 HO — p = 128 Grm., t = 23,1°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,057	1067	67
2	1,107	1135	68
3	1,149	1204	69
4	1,187	1274	70
5	1,220	1344	70
6	1,249	1415	71
7	1,276	1485	70
8	1,301	1556	71

$D_1 = 1{,}921$, $v_1 = 66{,}6$

ClNi — p = 65 Grm., t = 23,1°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,061	1004	4
1,119	1009	5
1,176	1016	7
1,230	1024	8
1,284	1032	8
1,335	1041	9

SO_4Ni, 7 HO — p = 140,5 Grm., t = 23,5°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,073	1062	62
2	1,136	1127	65
3	1,190	1194	67
4	1,238	1262	68
5	1,280	1330	68
6	1,317	1400	70
7	1,349	1470	71
8	1,378	1541	71

$D_1 = 1{,}948$, $v_1 = 72{,}1$

SO_4Ni — p = 77,5 Grm., t = 23,5°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,079	999	−1
1,153	1002	3
1,224	1007	5
1,292	1014	7
1,358	1022	8
1,421	1031	9

SO_4Na, 10 HO — p = 161 Grm., t = 24,8°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,054	1101	101
2	1,098	1204	103
3	1,134	1308	104
4	1,163	1413	105
5	1,188	1519	106
6	1,209	1626	107

$D_1 = 1{,}462$, $v_1 = 110{,}1$

SO_4Na — p = 71 Grm., t = 24,8°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,059	1011	11
1,114	1025	14
1,165	1041	16
1,213	1058	17

$D_1 = 2{,}681$, $v_1 = 26{,}5$

SO_4Cu, 5HO — p = 125 Grm., t = 23,3°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,076	1046	46
2	1,142	1095	49
3	1,200	1145	50

$D_1 = 2{,}248$, $v_1 = 55{,}6$

SO_4Cu — p = 80 Grm., t = 23,3°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,080	1000	0
1,154	1005	5
1,225	1012	7

$D_1 = 3{,}707$, $t_1 = 21{,}6$

SO_4Zn, 7 HO — p = 143,5 Grm., t = 23,5°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,077	1061	61
2	1,143	1126	65
3	1,199	1193	67
4	1,249	1260	67
5	1,294	1328	68
6	1,333	1396	68
7	1,368	1465	69
8	1,400	1534	69
9	1,428	1604	70
10	1,453	1671	71
11	1,476	1746	71

$D_1 = 1{,}981$, $v_1 = 72{,}4$

SO_4Zn — p = 80,5 Grm., t = 23,5°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,084	997	−3
1,162	999	2
1,236	1004	5
1,307	1011	7
1,376	1019	8
1,443	1028	9

$D_1 = 3{,}40$, $v_1 = 23{,}7$

SO_4Mg, 7HO — p = 123 Grm., t = 23,5°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,056	1063	63
2	1,103	1130	67
3	1,141	1200	70
4	1,174	1271	71
5	1,203	1342	71
6	1,229	1414	72
7	1,252	1486	72
8	1,273	1558	72

$D_1 = 1{,}674$, $v_1 = 73{,}5$

SO_4Mg — p = 60 Grm., t = 23,5°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,059	1001	1
1,114	1005	4
1,166	1012	7
1,214	1021	9
1,260	1031	10

$D_1 = 2{,}63$, $v_1 = 22{,}8$

$SO_4Mn, 5HO$

p = 120,5 Grm.
t = 23,0°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,068	1049	49
2	1,128	1100	51
3	1,181	1153	53
4	1,227	1208	55
5	1,269	1263	55
6	1,306	1319	56
7	1,341	1375	56
8	1,371	1432	57
9	1,399	1489	57
10	1,426	1546	57

$D_1 = 2,141$, $v_1 = 56,3$

SO_4Mn

p = 75,5 Grm.
t = 23,0°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,071	1004	4
1,189	1011	7
1,202	1020	9
1,262	1031	11
1,320	1043	12
1,376	1055	12
1,429	1069	14

$NO_6Ca, 4HO$

p = 118 Grm.
t = 24,65°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,056	1059	59
2	1,104	1120	61
3	1,145	1183	63
4	1,181	1246	63
5	1,213	1310	64
6	1,243	1374	64
7	1,270	1438	64
8	1,294	1502	64
9	1,316	1567	65
10	1,336	1631	64

$D_1 = 1,878$, $v_1 = 62,8$

NO_6Ca

p = 82 Grm.
t = 24,65°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1, 59	1023	23
1,112	1048	25
1,160	1074	26
1,205	1102	28
1,246	1131	29
1,286	1160	29
1,323	1190	30

$D_1 = 2,504$, $v_1 = 32,7$

$NO_6Sr, 4HO$

p = 142 Grm.
t = 23,4°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,078	1059	59
2	1,146	1120	61
3	1,205	1183	63
4	1,257	1247	64
5	1,303	1312	65
6	1,345	1377	65
7	1,383	1442	65

$D_1 = 2,249$, $v_1 = 63,1$

NO_6Sr

p = 106 Grm.
t = 23,4°

V	D	v
	C.-C.	C.-C.
1,081	1023	23
1,155	1049	26
1,224	1077	28
1,289	1105	28
1,350	1133	28
1,407	1162	29

$D_1 = 2,980$, $v_1 = 35,6$

$NO_6Ni, 6HO$

p = 145,5 Grm.
t = 24,4°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,069	1071	71
2	1,128	1144	73
3	1,179	1218	74
4	1,224	1292	74
5	1,264	1367	75
6	1,299	1442	75
7	1,329	1518	76
8	1,357	1594	76

$D_1 = 1,993$, $v_1 = 73,0$

NO_6Ni

p = 91,5 Grm.
t = 24,4°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,073	1017	17
1,141	1036	19
1,205	1057	21
1,266	1079	22
1,324	1101	22
1,378	1124	23

$C_8H_3NaO_4, 6HO$

p = 136 Grm.
t = 23,25°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,037	1095	95
2	1,066	1193	98
3	1,090	1292	99
4	1,111	1390	98
5	1,128	1489	99
6	1,143	1589	100
7	1,156	1689	100
8	1,168	1788	99
9	1,178	1888	100

$D_1 = 1,441$, $v_1 = 94,4$

$C_4H_3NaO_4$

p = 82 Grm.
t = 23,25°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,039	1041	41
1,072	1085	44
1,101	1131	46
1,128	1177	46
1,153	1223	46
1,175	1270	47

$CO_3Na, 10HO$

p = 143 Grm.
t = 28,3°

N	D	V	v
		C.-C.	C.-C.
1	1,048	1091	91
2	1,086	1184	93
3	1,117	1279	95
4	1,142	1376	97
5	1,163	1474	98
6	1,182	1572	98
7	1,198	1670	98

$D_1 = 1,456$, $v_1 = 98,2$

CO_3Na

p = 53 Grm.
t = 23,3°

D	V	v
	C.-C.	C.-C.
1,052	1011	1
1,100	1005	4
1,145	1012	7
1,187	1021	9
1,226	1032	11

$D_1 = 2,407$, $v_1 = 22,0$

$C_4H_2ZnO_4$,3 HO. p = 118,5 Grm. t = 23,5°				$C_4H_2ZnO_4$ p = 91,5 Grm. t = 23,5°		
N	D	V	v	D	V	v
		C.-C.	C.-C.		C.-C.	C.-C.
1	1,055	1060	60	1,057	1033	33
2	1,101	1123	63	1,106	1070	37
3	1,140	1189	66	1,148	1110	40
D_1 = 1,731, v_1 = 68,5.						

auch noch eine Coërcitionswirkung hervor, aber eine viel kleinere. 1 Aeq. kohlens. Natron z. B. mit 10 Aeq. Wasser besitzt ein Volumen von 98,2 C.-C. Löst man nach und nach mehrere Aequivalente Salz, so findet für das erste eine Volumenvermehrung von 91 C.-C. statt; von dem vierten Aequivalent an wird die Volumenvermehrung nahezu constant und gleich dem Volumen des Salzes.

Für eine ziemlich grosse Anzahl von wasserhaltigen Salzen findet keine Contraction, sondern im Gegentheil eine Ausdehnung statt. Das Chlorcalcium, welches mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt, hat ein Volumen von 64,5 C.-C., und das erste Aequivalent bringt beim Auflösen eine Volumenvermehrung von 66 C.-C. hervor, welche für das sechste Aequivalent auf 69 C.-C. steigt. Von hier ab bleiben die Volumenzunahmen constant und grösser als das Volumen des Salzes. Für andere Salze, z. B. für das Chlorstrontium mit 6 Aeq. Wasser, beträgt das Volumen des Salzes 69,1 C.-C., die Volumenvermehrung für das erste Aequivalent 66 C.-C. und wird schliesslich mit 71 C.-C. constant. Hieraus ergiebt sich, dass bei der Auflösung gewisser Salze das Phänomen der Dissociation das der Coërcition überwiegt.

Wenn man also ein wasserhaltiges Salz löst, so ist die Volumenzunahme im Allgemeinen wenig von dem Volumen des Salzes verschieden; die drei oder vier ersten Aequivalente können eine Art Coërcitivwirkung hervorbringen; aber diese hört dann auf und die Volumenzunahme wird constant. Von diesem Gesichtspunkte kann man die Lösung eines Salzkrystalles mit Schmelzung eines Eiskrystalles in Wasser vergleichen, welche ja ebenfalls mit einer Contraction verbunden ist.

Wenn man für jedes Salz die Werthe von v, die sich auf das wasserfreie und wasserhaltige Salz beziehen, für das erste gelöste Salzäquivalent vergleicht, so findet man, dass die Differenz dieser Werthe nahezu gleich dem Volumen des Krystallwassers ist. Für das Chlorcalcium z. B. giebt das erste Aequivalent ClCa,6HO eine Volumenzunahme v = 66 C.-C., während das erste Aequivalent ClCa v = 12 C.-C. giebt; die Differenz von 54 C.-C. ist genau gleich dem Volumen der 6 Aequivalente Wasser, welche in dem ersteren Salze enthalten sind. Diese Thatsache erscheint allgemein, so dass man sagen kann, wenn sich ein wasserhaltiges Salz löst, so addirt sich das Krystallwasser mit seinem eigenen Volumen zur Lösung. Es ist also ebenso, als hätte man das wasserfreie Salz gelöst und dann der Lösung noch so viel Wasser hinzugefügt, als das krystallisirte Salz Krystallwasser einschliesst. Für die späteren Aequivalente ist die Differenz der beiden Werthe von v nicht mehr gleich dem Volumen des Krystallwassers, sie nimmt vielmehr progressiv ab.

Diese Versuche, sowie die früher von den Vffn. mitgetheilten führen zu verschiedenen Consequenzen. Die Coërcitivwirkung, welche ein krystallisirtes Salz auf sein Krystallwasser ausübt, ist nicht von der gleichen Art, wie die Coërcitivwirkung, welche dasselbe Salz (sei es krystallisirt oder wasserhaltig), wenn es gelöst wird, auf die ganze Masse des Lösungsmittels äussert. Denn in dem ersen Falle hält das Salz,

wenn es sich aus seinem Mittel abscheidet, eine bestimmte Zahl von Wasseräquivalenten gebunden und deshalb äussert sich auch die Wirkung auf dieses Wasser nach festen Zahlenverhältnissen. Im zweiten Falle aber geht die Wirkung auf das ganze Lösungsmittel und erfolgt demnach nach unbestimmten Verhältnissen. Dies geht aus der Thatsache hervor, dass steigende Aequivalente eines und desselben Salzes beim Auflösen in Wasser nicht die gleichen Contractionen hervorbringen, sondern darin immer weniger und weniger leisten, bis schliesslich alle Wirkung aufhört. Es ist einleuchtend, dass die Erscheinung anders verlaufen müsste, wenn die Wirkung des gelösten Salzes an bestimmte Wärmemengen gebunden wäre. Denn in diesem Falle müsste jedes neue Salzäquivalent dem Lösungsmittel diejenige Menge freien Wassers entziehen, welche ihm zukäme, und demnach müsste es auch die gleiche Coërcitivwirkung äussern.

Man kann, um den Unterschied dieser Wirkung wahrnehmbar zu machen, die Auflösung eines Salzes in Wasser mit einer anderen gut bekannten Erscheinung vergleichen, nämlich mit der Absorption von Wasserstoff durch Palladium, welche zuerst bis zur Entstehung einer bestimmten chemischen Verbindung, Pd_2H, fortschreitet, worauf dann nur eine Absorption des Gases noch stattfindet. Hier erfolgt die Absorption ebenfalls zuerst nach festen Zahlenverhältnissen, entsprechend der Einwirkung eines wasserfreien Salzes auf sein Krystallwasser, und dann im zweiten Falle tritt einfache Absorption nach unbestimmten Verhältnissen ein, welcher Vorgang wiederum der Einwirkung des gelösten Salzes auf die ganze Masse des Lösungsmittels entspricht (vergl. TROOST und HAUTEFEUILLE, C.-Bl. 1874. 276).

Um an ein bestimmtes Beispiel anzuknüpfen, nehme man einen Krystall von schwefelsaurem Natron, $SO_4Na,10HO$. In diesem übt das Salzmolekül auf die 10 Wassermoleküle eine bestimmte Wirkung aus; aber nach der Lösung des Krystalles in Wasser äussert sich die Wirkung von $SO_4Na,10HO$ nicht mehr auf eine bestimmte Wassermenge in bestimmter Weise, weil die aufeinanderfolgenden Coërcitivwirkungen für gleiche Salzmengen nicht mehr die gleichen sind. Kann man nun sagen, dass die 10 Aeq. Wasser mit dem Salzmolekül SO_4Na innerhalb der Lösung noch associirt bleiben? Dies ist nicht bewiesen; es könnte wohl sein, und es ist, wie sich weiter unten zeigen wird, sogar wahrscheinlich, dass diese 10 Aeq. Wasser sich von dem Salze trennen und im Lösungsmittel dieselbe Rolle spielen, wie die ganze übrige Wassermenge. Die Constitution der Salzlösung wäre im ersteren Falle der Formel $SO_4Na,10HO + nAq$ u. im zweiten Falle der Formel $SO_4Na + nAq$ entsprechend.

Wenn ein gelöstes Salz aus einer gesättigten Lösung krystallisirt, so erfolgt in der Regel Volumenvermehrung und zu gleicher Zeit Wärmeentwickelung. Dies wurde von den Vff. früher (C.-Bl. 1872. 475) dargethan. Diese Erscheinung ist verwickelt, aber sie lässt sich auf Grund der vorangehenden Betrachtungen erklären. In dem Augenblicke der Krystallisation trennt sich das Salz, welches bis dahin auf die ganze Masse des Lösungsmittels eine Coërcition ausübte, rasch von der Flüssigkeit und nimmt nur eine bestimmte Zahl von Wasseräquivalenten mit, welche von jetzt ab allein unter seinem Einflusse bleiben; der Rest der Wassermenge entzieht sich dieser Wirkung, wird frei und vermehrt in Folge dessen sein Volumen. Würde man nun blos diese Volumenvermehrung in Betracht ziehen, so müsste man nicht auf eine Temperaturerhöhung, sondern auf eine Temperaturerniedrigung schliessen. Allein man muss bedenken, dass das Salz, welches sich innerhalb der Lösung in einem mehr oder weniger fortgeschrittenen Zustande der Dissociation befand, nun beim Krystallisiren seinen ursprünglichen Zustand wieder annimmt, und dass diese Veränderung von einer Wärmeentwickelung begleitet ist. Die durch das Calorimeter beobachtete Wärmezunahme entspricht nur der Differenz der beiden entgegengesetzten Wärmetönungen.

Man muss ferner dem Einflusse der Temperatur auf die Zahl der Krystallwasseräquivalente Rechnung tragen. Schwefels. Natron z. B. krystallisirt bei gewöhnlicher

Temperatur mit 10 Aeq. Wasser, bei entsprechend höherer Temperatur wird die Wassermenge geringer, und bekanntlich scheidet sich das Salz bei Temperaturen über 33° aus seiner Lösung im wasserfreien Zustande ab. Es scheint hiernach, dass die Wirkung der Wärme auf die Salzlösungen mit derjenigen Wirkung zu vergleichen ist, welche die Wärme bei der Absorption von Gasen durch Kohle übt. Hieraus würde folgen, dass das Krystallwasser sich während der Lösung zur Gesammtmenge des Lösungsmittels addirt und sich mit derselben dem Salze gegenüber in ähnlicher Weise verhält wie die condensirten Gase zur Kohle, d. h. mit anderen Worten, dass in einer Lösung Wasser u. Salz in unbestimmten Mengen mit einander associirt sind.

Wenn man in dieser Weise den Einfluss der Gesammtmenge des Wassers als Lösungsmittels und andererseits den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Verminderung der Coërcitivwirkung des Salzes auffasst, so lässt sich der abnehmende Krystallwassergehalt solcher Salze bei erhöhter Temperatur erklären. Wenn diese Abnahme nicht regelmässig erfolgt, sondern, wie beim schwefelsauren Natron, sprungweise von 10 Aeq. auf 8 Aeq. und dann über 33° auf 0, so rührt dies wahrscheinlich von der Krystallform her.

Allerdings könnte man hiergegen den Einwurf erheben, dass die wasserhaltigen Salze sich in hinreichend concentrirten Flüssigkeiten ohne wahrnehmbare Volumenänderung auflösen. Es scheint auf den ersten Anblick, dass in diesem Falle eine Dissociation der Krystallelemente nicht statt hat, weil, wenn dies wäre, in Folge der Abscheidung des Krystallwassers, welches sich nicht mehr unter der Coërcitivwirkung des Salzes befindet, eine Volumenvermehrung eintreten müsste. Allein dies lässt sich auch so auffassen, dass das hierbei frei gewordene Wasser sich zu der Getammtmenge des Lösungsmittels addirt und dass auf letzteres das Salz in diesem Falle dieselbe Coërcitivwirkung äussert, wie auf das in den Krystallen enthaltene Wasser.*

Wenn man annimmt, dass die Coërcitivwirkung der Salze auf das Wasser mit der Temperaturerhöhung abnimmt, so kann man sich auch von der Zunahme der Löslichkeit fast aller Salze mit der Temperaturerhöhung Rechenschaft geben. Denn geht man von einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung aus u. erwärmt dieselbe, so nimmt die Coërcitivwirkung des Salzes ab, und dadurch muss sich nothwendig eine entsprechende Menge Wasser entweder ganz oder fast ganz dieser Coërcitivwirkung entziehen, wodurch die Lösung geeignet wird, eine neue Coërcitivwirkung durch eine neue Menge Salz zu erfahren, welche letztere sich in Folge dessen löst. Man kann weiter schliessen, dass, wenn durch immer weiter fortgesetzte Temperaturerhöhung die Coërcitivwirkung immer schwächer und schwächer wird, zuletzt ein Punkt eintreten muss, bei welchem ein Theil des Salzes sich abscheidet, und hieraus erklärt sich das Maximum der Löslichkeit gewisser Salze. Endlich lässt sich folgern, dass durch hinreichend weit getriebene Temperaturerhöhung die Coërcitivwirkung gleich Null wird und in diesem Augenblicke sich das ganze Salz in wasserfreiem Zustande abscheiden muss.**

---

* Zur Stütze dieser Ansicht erinnern die Vff. an das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser. Bekanntlich krystallisirt das zweite Hydrat der Schwefelsäure aus einer Lösung, welche aus 1 Aeq. SO_4H und 1 Aeq. Wasser besteht, bei Temperaturerniedrigung; und andererseits nimmt die Wärmeentwickelung, welche durch Mischen von flüssiger Schwefelsäure mit Wasser eintritt, in dem Maasse der zugefügten Wärmeäquivalente ab.

** Es ist unter gewöhnlichen Bedingungen nicht möglich, auf experimentellem Wege das Maximum der Löslichkeit oder die schliessliche Unlöslichkeit eines Salzes darzuthun, weil das Wasser bei 100° siedet und durch die Gegenwart von Salz nur eine verhältnissmässig geringe Temperaturerhöhung der Lösung zulässt. Die Vff. beabsichtigen, Versuche nach dieser Richtung in geschlossenen Gefässen auszuführen, um in der Temperaturerhöhung nicht beschränkt zu sein.

Die Vff. erinnern noch daran, dass die Salze, welche sich durch Wechselzersetzung aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur abscheiden, immer wasserfrei sind, vorausgesetzt, dass sie vollkommen unlöslich sind. Die Versuche haben ergeben, dass die meisten Salze, welche Krystallwasser enthalten, sich in hinreichend concentrirten Lösungen ohne weitere wahrnehmbare Volumenänderung darin lösen und dass dieser Punkt in der Regel mit dem dritten oder vierten Aequivalente Salz eintritt, während die wasserfreien Salze ein gleiches Verhalten nicht zeigen. Daraus folgt, dass die Zahl der Wasseräquivalente, welche ein Salz bei seiner Krystallisation aufnimmt, abhängig ist von der Bedingung, dass die Auflösung dieses Salzes ohne Volumenveränderung erfolgen muss. Es ergiebt sich ferner, wie schon erwähnt, daraus die Gleichheit der beiden entgegengesetzten Vorgänge: 1. Dissociation der Salzelemente (z. B. SO_4Na und 10 HO von dem Krystalle SO_4Na, 10HO), welche mit einer Volumenzunahme verbunden ist, und 2. Coërcitivwirkung des Salzes (SO_4Na) auf die ganze Masse des Lösungsmittels, die unter Volumenverminderung von statten geht.

Was die Erscheinung des Flüssigwerdens und der Dissociation der Krystallelemente anbelangt, so soll diese thermisch noch weiter untersucht werden. Um den thermischen Effect der Verflüssigung und der Dissociation von dem thermischen Effecte der Coërcition des Wassers durch die Salzelemente zu trennen, reicht es hin, zuerst die Wärmetönung zu bestimmen, welche mit der Auflösung des ersten Salzäquivalentes verbunden ist; diese umfasst zugleich das Phänomen der Schmelzung, der Dissociation und der Coërcition, von welcher Summe man dann die durch das letzte Aequivalent hervorgebrachte Wärmetönung abzuziehen hat, welche nur das Phänomen der Schmelzung und der Dissociation umfasst.

Vergleicht man endlich die Coërcitivwirkung A, welche ein wasserfreies Salz auf eine unbegrenzte Menge von Wasser ausübt, mit der Coërcitivwirkung B, welche das Salz auf die zu seiner Krystallisation nöthige Wassermenge ausübt, so wird, wenn beide Wirkungen gleich sind, die Auflösung des krystallisirten wasserhaltigen Salzes ohne Volumenveränderung stattfinden. Wenn A grösser als B ist, so tritt im Momente der Krystallisation Volumenvermehrung und in Folge dessen bei der Auflösung Volumenverminderung ein; im umgekehrten Falle aber, wenn B grösser ist als A, müssen auch diese Erscheinungen im umgekehrten Sinne verlaufen. Man könnte hierin vielleicht eine Erklärung der mehr oder weniger grossen Leichtigkeit erblicken, mit welcher die Salze sich lösen, je nachdem die eine oder die andere der genannten Wirkungen prädominirt. Nähere Betrachtungen dieser Art dürften vielleicht noch zur Erklärung der Efflorescenz- und Deliquescenzerscheinungen führen. (C. r. **79**. 968. 1036.)

Technische Notizen.

Hämmerbarer Guss. Die Weicheisen-Giesserei von G. Fischer in Schaffhausen liefert Weicheisenguss, welcher bei der Prüfung eine vorzügliche Zähigkeit des Materiales zeigt. So wurde ein flacher Stab von 18 Mmtr. Breite und 4 Mmtr. Dicke zu schraubenartigen Windungen von 35 Mmtr. Steigung zusammengedreht, am einen Ende bis auf 2 Mmtr. im Quadrate ausgehämmert und zur Form eines Kreises mit 20 Mmtr. Durchmesser zusammengebogen, am anderen um 180° niedergebogen, ausgehämmert und zusammengeschweisst, alles ohne den geringsten Riss zu zeigen. Ein Gasrohrverbindungsstück konnte ebenso ohne Spur eines Risses vollständig platt geschlagen werden. Das Material soll auch leicht löthbar sein und durch Einsetzen leicht gehärtet werden können. (Pol. J. **213**. 169.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 50. **Chemisches** 16. December 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Kleine Mittheilungen. (Schluss aus Nr. 48.) — Techn. Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

D. Mendelejeff, Ueber eine allgemeine Formel für Gase, die auf Grund der beiden Gesetze von Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro abgeleitet wird:

$$Y = \frac{M(C+T)}{P \,.\, V \,.\, Ai},$$

wo M die Masse (das Gewicht in Milligrammen), T die Temperatur, P der Druck (im Metermaasse der Quecksilbersäule), V das Volumen (in Litern), Ai das Moleculargewicht ($H = 1$, für Gemische wird das mittlere Moleculargewicht gefunden, z. B. für Luft ist $Ai = 28{,}836$), $C = \frac{1}{\alpha}$ eine constante Grösse ist, die sich der Zahl 273 nähert. Y ist auch eine beständige Grösse und nähert sich dem Werthe 16000. Diese Formel ist vollständiger und allgemeiner als die bekannte Formel Clapeyrons, $PV = K(C + T)$ und kann vielfach angewendet werden bei der Untersuchung der Dämpfe und Gase. Diese Formel wird bestätigt durch die vorhandenen Thatsachen und zeigt, dass bei Abweichung von einem der genannten Gesetze die Verbindung beider doch noch Geltung haben kann. Dies folgt aus der Vergleichung einiger Beobachtungen Regnault's, die von den Gesetzen Mariotte's und Gay-Lussac's abweichen. In einigen Fällen ist es bequemer, obige Gleichung in folgender Weise auszudrücken:

$$M = \frac{PV}{62\,(273 + T)}\,Ai.$$

In dieser Gleichung haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung, nur M ist in Kilogrammen ausgedrückt. So wird nach dieser Formel sehr leicht das Gewicht M (in Kilogrm.), eines Liters ($V = 1$) irgend eines Gases oder Dampfes bei gegebenem Drucke und Temperatur berechnet, ebenso das Moleculargewicht (Ai), das dem beobachteten Gewichte M entspricht bei gegebenem Volumen, Druck und Temperatur. Vf. glaubt, dass die Differenz in den Resultaten der Untersuchung von Siljeström und seiner in Gemeinschaft mit Kirpitscheff ausgeführten Beobachtungen, hinsichtlich der Compression der verdünnten Luft, nicht allein abhänge von der Unvollkommenheit der Beobachtungen Siljeström's, sondern auch von der Unrichtigkeit der Interpretationen der von S. erhaltenen Thatsachen. Bei richtiger Deutung der vorhandenen Resultate (die überhaupt sehr wenig genau sind, was auch von S. selbst anerkannt wird) werden die Schlüsse M und K bestätigt, indem sie zeigen, dass die Luft (und andere Gase) bei geringem Drucke anders von der Regel abweichen, als die Luft bei hohem Drucke nach Regnault. (Ber. Chem. Ges. 7. 1455.)

J. A. Le Bel, Ueber die Relationen, welche zwischen den *Atomformeln der organischen Körper* und dem *Rotationsvermögen* ihrer Lösungen bestehen. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22.** 337.)

Rob. Thalen, Ueber die *Spectren des Yttriums, Erbiums, Didyms und Lanthans.* (Bull. Soc. Chim. [N. S.] **22**. 350.)

3. Anorganische Chemie.

A. v. Lösecke, *Ozonbeobachtungen.* Vf. hat seit Anfang vor. Jahres die Luft ozonometrisch untersucht und theilt die Resultate mit. (Arch. Pharm. [3] **5**. 427.)

E. Pollacci, Einwirkung *von Schwefel auf Calciumcarbonat* bei Gegenwart von Wasser. Hierbei bildet sich, wie Vf. schon früher (C.-Bl. 1874. 657) angegeben, Gyps. Er hat die Versuche wiederholt und gefunden, dass bei Anwendung von 20—25 Grm. Carbonat in heissesten Sommertagen bereits nach 3 Stunden eine geringe Menge Gyps vorhanden war. Nach Perugnatelli u. Pelloggio bildet sich dabei auch unterschwefligs. Kalk. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1462.)

Alb. Atterberg, Ueber die *Borsäure* u. *einige borsaure Salze.* Die Borsäure, BoO_3H_3, verwandelt sich bei 80° in BoO_2H. Höher erhitzt giebt sie kein Hydrat mehr von constanter Zusammensetzung. So erhielt man nach einwöchentlicher Erhitzung auf 100° ein Hydrat $2BoO_3,H_2O$ und auf 140° $3Bo_2O_3,H_2O$ (statt Bo_2O_3,H_2O und $2Bo_2O_3,H_2O$, wie man früher annahm). Bei höherer Temperatur spaltet sich das Hydrat in Wasser und Anhydrid, welches sublimirt. Von den Salzen wurden untersucht das mono-, di- und pentaborsaure Kalium, das mono- di- und pentabors. Natrium, das pentaborsaure Ammonium und das borsaure Barium. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 350.)

H. Topsoe, *Krystallformen verschiedener Verbindungen der Alkalierdmetalle.* Vf. beschreibt die Krystallformen der Platincyanüre des Didym, Cerium, Lanthan, Erbium, Yttrium und Thorium; der Chloroplatinate des Cerium; der Doppelsalze, bestehend aus Quecksilberchlorid u. den Sulphocyanaten des Lanthan, Cerium, Yttrium, Erbium, Didym und Calcium; der Hyposulphite des Didym, des Lanthansulphates, der Seleniate des Yttrium, Erbium, Didym, Thorium; der Sulphate des Yttrium, Erbium, Thorium; der Nitrate des Didym; der Azotate des Didym, Yttrium und Erbium. (Bull. Soc. Chim. [N. S.] **22**. 353.)

N. O. Holst, Ueber einige *Doppelcyanüre des Platins:* Brombariumplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Ba + 5H_2O$, Chlorbariumplatincyanür, Jodbariumplatincyanür, $PtJ_2Cy_4Ba + xH_2O$, Bromwasserstoffplatincyanür, $PtBr_2Cy_4H_2 + xH_2O$, Chlorwasserstoffplatincyanür, $PtCl_2Cy_4H_2 + 4H_2O$, Bromkaliumplatincyanür, $PtBr_2Cy_4K_2$, Jodkaliumplatincyanür, $PtJ_2Cy_4K_2$, Brom-ammoniumplatincyanür, $PtBr_2Cy_4(NH_4)_2$, Chlorammoniumplatincyanür, $PtCl_2Cy_4(NH_4)_2 + 2H_2O$, Bromstrontianplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Sr + 7H_2O$, Bromaluminiumplatincyanür, $3PtBr_2Cy_{12}Al_2 + 22H_2O$, Chlormanganplatincyanür, $PtCl_2Cy_4Mn + 2H_2O$, Bromkobaltplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Co + 5H_2O$ (?), Bromzinkplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Zn + 5H_2O$, Bromblei-platincyanür, $PtBr_2Cy_4Pb + 2H_2O$. Die Formeln dieser Salze sind durch vollständige Analysen festgestellt worden, dagegen sind die folgenden Salze nicht vollständig analysirt: Bromnatriumplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Na_2$, Bromlithiumplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Li_2$, Bromcalciumplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Ca$, Chlorcalciumplatincyanür, $PtCl_2Cy_4Ca$, Brommagnesium-platincyanür, $PtBr_2Cy_4Mg$, Bromchlormagnesiumplatincyanür, $PtCl_2Cy_4Mg$, Bromberyllium-platincyanür, $PtBr_2Cy_4Be$, Bromyttriumplatincyanür, Bromnickelplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Ni$, Bromcadmiumplatincyanür, $PtBr_2Cy_4Cd$ u. Bromglykokollplatincyanür, $PtBr_2Cy_4.2C_2H_5O_2N$. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S.] **22**. 349.)

G. Vulpius, Ueber *Platinreduction.* Als Vf. eine Quantität Platinsalmiak nach der neuerlich vorgeschlagenen Methode mittels Natronlauge und Alkohol reduciren wollte und zufällig eine weniger concentrirte Natronlauge, als vorgesehen war, anwandte, so kam es, dass die zugesetzte Menge nicht zur Austreibung des sämmtlichen Ammoniaks aus dem Platinsalmiak hinreichte, sondern noch ein Theil des letzteren unzersetzt blieb. Als nun der Alkohol zugesetzt wurde, so liess sich auch nicht durch fortgesetztes Kochen und ebenso wenig durch nachträgliches Einbringen weiterer Mengen von Natronlauge die Reduction des Platins herbeiführen, sondern es blieb bei der Bildung eines missfarbigen, gelbbraunen Pulvers, welches man für kaum veränderten Platinsalmiak ansehen musste. Es blieb daher nichts übrig, als dieses Pulver zu sammeln, zu waschen und zu trocknen, um es dann mit dem Glühen zu versuchen. Bei der Vornahme der letzteren Operation gerieth nun plötzlich das Pulver von einem Punkte der Wandung des Porcellantiegels aus ins Glühen und Flammen, welches sich auch nach Entfernung der Gaslampe durch die ganze Masse allmälig fortsetzte, so dass das gesammte Pulver wie ein bengalischer Flammensatz unter Entwickelung dicker weisser Dämpfe und eines stechenden Geruches nach Akroleïn abbrannte, wobei es, was die Hauptsache war, das Platin in Form des schönsten Schwammes hinterliess, welcher sich in heissem Königswasser mit der grössten Leichtigkeit auflöste. Hiermit war der Endzweck, wenn auch auf einem Umwege, erreicht. Es drängt sich aber von selbst die Frage auf, ob es sich unter solchen Umständen nicht empfehlen dürfte, die durch einen Zufall hier unvollständig gebliebene Zersetzung des Platinsalmiaks mittels Natronlauge als Regel einzuführen, wenn man überhaupt nicht das sonst übliche einfache

Glühen desselben vorzieht. Jedenfalls würde man die Hälfte der Natronlauge dabei ersparen und das Platin in einer zur Auflösung mindestens ebenso gut geeigneten Form erhalten. Die nähere chemische Constitution der sich dabei ergebenden, so leicht verbrennenden Platinverbindung zu erforschen, welche neben Chlor und Ammoniak wohl noch das Alkoholradical in irgend einer Form enthält, bleibt eine interessante Aufgabe. (Arch. Pharm. [3] **5**. 417.)

P. Weselsky, Ueber die Darstellung von *Jodsubstitutionsproducten* nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd (Ann. Chem. Pharm. **174**. 99. 379; C.-Bl. 1874. 420.)

R. Blochmann, Ueber die *Vorgänge bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases* und über das Verhalten desselben in der Hitze bei Abschluss der Luft. (Ann. Chem. Pharm. **173**. 167.)

Buttlerow, Ueber das *Dimethylisobutylcarbinol* und *Heptylen*. Vf. bemerkt in Bezug auf die Mittheilung von Pawlow (C.-Bl. 1874. 403. 625) Folgendes: Beide Körper sind schon früher von Markownikow aus der Oxyisocapronsäure erhalten worden. Die ziemlich genaue Uebereinstimmung des Siedepunktes von M. und P. kann als Beweis dienen, dass die von M. angenommene Structur richtig ist, was auch für das Heptylen gilt. Nimmt man die Structurformel M's. $(CH_3)_2=C=CH-CH(CH_3)_2$ für das Heptylen an, so folgt, dass bei seiner Bildung aus dem Jodanhydrid des Dimethylisocarbinols sich zu gleicher Zeit mit dem Jod ein Wasserstoff abspaltet, welcher dem Isobutyl angehört, und nicht ein solcher, der von einem der Methyle abstammt. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1457.)

A. Oglialoro, Einwirkung von *Chloral auf Allylalkohol*. Gleiche Moleküle Chloral und Allylalkohol vereinigen sich zu einer bei 116° kochenden dickflüssigen, farblosen Verbindung, $CCl_3.CH\begin{cases}OH\\O.C_3H_5\end{cases}$. Sie färbt sich allmälig an der Luft, erstarrt in einer Kältemischung zu bei 20,5° schmelzenden Nadeln und löst sich langsam in Wasser unter Zersetzung, verbindet sich mit einem Molekül Brom zu einer syrupösen gelben Flüssigkeit, wahrscheinlich $CCl_3-CH\begin{cases}OH\\O.CH_2CHBr-CH_2Br\end{cases}$, welche in der Kälte glasartig erstarrt und nicht destillirbar ist. Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf das Allylderivat ein, und nach Zerstörung des $POCl_3$ durch Wasser kann eine bei 195° unter Zersetzung kochende farblose Flüssigkeit erhalten werden, deren Chlorgehalt der Formel $CCl_3.CHCl.O.C_3H_5$ entspricht u. noch die Eigenschaft besitzt, sich mit Brom zu verbinden. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1462.)

A. Oglialoro, Einwirkung von *Brom auf Chloral*. Vf. hat Brom und Chloral zu gleichen Molekülen in geschlossenen und zeitweise geöffneten Röhren so lange auf 140 bis 150° erhitzt, bis das Brom grösstentheils verschwunden war und sich nur noch wenig Gas entwickelte. Er erhielt Bromtrichlormethan, Trichloracetylbromür, Bromwasserstoff und Kohlenoxyd, nach den Gleichungen:

$$CCl_3.CHO + Br_2 = CCl_3.CO.Br + HBr$$
$$CCl_3.CHO + Br_2 = CCl_3Br + CO + HBr.$$

Die Producte sind durch Destillation nur schwierig zu trennen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aber CBl_3Br ab, während das Bromür in Trichloressigsäure übergeht. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1461.)

A. Wischnegradsky, Ueber *Dimethyläthylessigsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 56; C. Bl. 1874. 404.)

N. Ley und **A. Popoff**, Ueber die *Oxydation der Oxysäuren der Fettreihe*. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 61.)

S. Zuckschwerdt, Ueber die *Constitution der Dinitroäthylsäure*. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 302; C.-Bl. 1874. 294.)

E. Bourgoin, Darstellung und Eigenschaften der *Dioxymaleïnsäure*. Die Dibrommaleïnsäure, welche Kekulé entdeckt und deren Darstellung Vf. in einer früheren Mittheilung (C.-Bl. 1874. 596) beschrieben hat, ist eine sehr beständige Säure, welche ohne Zersetzung destillirt werden kann. Das Brom ist in ihr so verbunden, dass feuchtes, frisch gefälltes Silberoxyd ohne alle Einwirkung auf ihre wässerige Lösung ist, während die Monobrommaleïnsäure dadurch sehr leicht zersetzt wird; selbst nach sehr langem Sieden findet man in dem Gemenge keine Spur von Bromsilber. Dasselbe negative Resultat erhält man, wenn man dibrommaleïns. Silber mit Wasser kocht. Es ist dem Vf. indess gelungen, das Brom zu deplaciren, indem er eine verdünnte Lösung von Dibrommaleïnsäure 6 Stunden lang in einem geschlossenen Gefässe auf 160° erhitzte. Die filtrirte Flüssigkeit, genau mit Ammoniak gesättigt, giebt mit salpetersaurem Silber einen einfachen Niederschlag. Nimmt man letzteren in verdünntem Ammoniak auf, so bleibt Bromsilber als Rückstand. Bei dieser Reaction bildet sich eine neue organische Säure, die Dioxymaleïnsäure nach der Gleichung $C_8H_2Br_2O_8 + 2H_2O_2 = 2HBr + C_8H_4O_{12}$. Um diese Säure darzustellen, vertheilt man das dibrommaleïnsaure Silber in Wasser und erhitzt das Gemenge, wie erwähnt, in zugeschmolzenen Röhren. Die Einwirkung ist bei 120° nach mehreren Stunden fast gleich Null; über 150° bildet sich Bromsilber. Bei der Oeffnung der Röhren entweicht eine be-

trächtliche Menge Kohlensäure. Die filtrirte Flüssigkeit ist klar, farblos, sehr sauer, giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von dioxymaleïnsaurem Silber. Letzteres ist in Ammoniak, Salpetersäure und selbst Essigsäure löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Detonation. Durch Vertheilung in Wasser und Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhält man die Säure in freiem Zustande. Sie bildet farblose Krystalle, schmeckt sehr sauer, aber nicht unangenehm, an Weinsäure erinnernd, ist löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Ihre Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich. Sie ist eine ungesättigte Verbindung und fixirt direct Wasserstoff und Brom wie die Maleïnsäure und Oxymaleïnsäure. Sie besitzt zugleich einen dreifachen Charakter: den einer zweibasischen Säure (nach der Analyse des Silbersalzes), eines zweiatomigen Alkoholes (nach ihrer Bildungsweise) und den einer ungesättigten Säure. Sie unterscheidet sich hierdurch sehr bestimmt von der vor einiger Zeit entdeckten Tricarbonsäure, $C_2H_4 3C_2O_4$ (durch Metamorphose des Cyanoforms erhalten); denn diese verhält sich nur wie eine dreibasische Säure. Die Existenz der Dioxymaleïnsäure vervollständigt eine wichtige Reihe: Die der Bernsteinsäure, Aepfelsäure u. Weinsäure entsprechen den 3 Säuren, welche 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthalten:

$C_8H_6O_8$	$B_8H_6O_{10}$	$C_8H_6O_{12}$
Bernsteinsäure	Aepfelsäure	Weinsäure
$C_8H_4O_8$	$C_8H_4O_{10}$	$C_8H_4O_{12}$
Maleïnsäure	Oxymaleïnsäure	Dioxymaleïnsäure

(C. r. **79**. 1053.)

E. Erlenmeyer, Ueber eine einfache *Darstellung von Oxalsäuremethylester*, resp. *Methylalkohol aus Holzgeist*. Für die Darstellung von reinem Methylalkohol aus dem im Handel vorkommenden Holzgeiste hat Wöhler vorgeschlagen, durch Destillation desselben mit Schwefelsäure und oxals. Kali zuerst reinen Oxalsäure-Methylester darzustellen und diesen mit Wasser zu zersetzen. Nach dem von Wöhler angegebenen Verfahren lässt sich nur sehr schwierig reiner Ester in grösserer Menge darstellen, besonders ist es schwer, ihn durch Pressen von anhängenden Nebenpunkten zu reinigen. Vf. hat gefunden, dass man den Oxalsäure-Methylester sehr einfach durch Auflösen von bei 100° entwässerter Oxalsäure in kochendem Methylalkohol und Abkühlen der Lösung gewinnen kann. Um die Krystalle von anhängenden Verunreinigungen zu befreien, bringt man sie auf ein Saugfilter, lässt alle Flüssigkeit absaugen und wäscht mit kaltem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Jodoformbildung mehr zeigt. Die so gereinigten Krystalle zersetzt man durch Kochen mit Wasser und destillirt den Methylalkohol ab. Vf. bemerkt noch, dass die Zersetzung des Methylesters der Oxalsäure durch Wasser nicht so leicht von Statten geht, wie man bisher annahm. Nach dreistündigem Kochen mit viel Wasser ging noch eine gewisse Menge unveränderter Oxalsäure-Methylester bei der Destillation mit den Alkohol- und Wasserdämpfen über. (N. Rep. Pharm. **23**. 624.)

V. v. Zotta, Zur Kenntniss des *Glycerinäthers*. Vf. hat früher (C.-Bl. 1871. 8 8) mit Linnemann eine Untersuchung veröffentlicht, bei der durch die wasserentziehende Wirkung des Chlorcalciums auf Glycerin unter den hochsiedenden Reductionsproducten ein Körper von der Zusammensetzung des Glycerinäthers und Phenol erhalten werden. Er hat nun diese Einwirkung von Neuem studirt und nicht nur die Natur der vorläufig als Glycerinäther bezeichnet gewesenen Substanz festgestellt, sondern auch auf diese Weise grössere Mengen reinen Phenols erhalten. Die Existenz des Glycerinäthers beweist, dass auch für mehrwerthige Alkohole Anhydride existiren, welche ganz genau zum Hydrate in derselben Beziehung stehen, wie die Aether der einwerthigen Alkohole zu diesen Alkoholen selbst. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 87.)

W. Heintz, *Ammoniakderivate des Acetons*. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 133; C.-Bl. 1874. 372.)

Osc. Jacobsen, *Condensation höherer Ketone*. Wenn man von der Baeyer'schen Hypothese über die Bildung des Mesitylens aus Aceton ausgeht, so erscheint auch aus höheren Ketonen die Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n-6}$ construirbar. Vf. mischte Methyläthylketon mit reinem Dimethylketon und Schwefelsäure und destillirte nach 24stündigem Stehen. Von dem mit Natronlauge gewaschenen Kohlenwasserstoffgemenge destillirte zuerst Mesitylen und dann ein erheblicher Antheil erst bei 170—230°. Durch nun folgende wiederholte Destillation über Natrium wurde diese Menge allerdings erheblich vermindert. Beim Fractioniren ging mehr als die Hälfte zwischen 170 und 190° über und aus dieser Fraction liess sich nach wiederholtem Schütteln mit wenig Schwefelsäure, die noch Mesitylen aufnahm, durch wiederholte Destillation ein constant zwischen 180 und 184° (corr.) siedender Kohlenwasserstoff isoliren. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$. Der Kohlenwasserstoff wurde durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12 mit Rückflusskühler oxydirt. Dabei entstand als wesentliches Product eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, welche nach dem Erhitzen mit Zinn und Salzsäure und

weiterer Reinigung den Schmelzpunkt 164—166° zeigte und sich überhaupt an ihren Eigenschaften unzweifelhaft als Mesitylensäure erkennen liess. Gleichzeitig wurde nur sehr wenig Uvitinsäure gebildet. Jener Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ ist danach *Dimethyläthylbenzol*, in welchem die Seitenketten mit gleicher Gewissheit wie im Mesitylen die Stellung 1, 3, 5 einnehmen. Dies Dimethyläthylbenzol siedet im ganz reinen Zustande (aus dem Bariumsalz seiner Sulphosäure abgeschieden) zwischen 180 und 182°. Es hat bei 20° das spec. Gew. 0,8644 (gegen Wasser von 4°) und erstarrt nicht beim Abkühlen auf —10°. In kalter gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich nur langsam, so dass es beim Behandeln des rohen Mesitylens mit einem gleichen Volumen solcher Säure grösstentheils ungelöst bleibt. Es ist dagegen leicht löslich in einem gelinde erwärmten Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil der entstandenen Sulphosäure in langen farblosen Nadeln aus. Diese Sulphosäure bildet ein in kaltem und heissem Wasser ziemlich schwer lösliches Bariumsalz, welches sich beim langsamen Verdunsten der Lösung als eine lockere, aus perlumutterglänzenden Schüppchen bestehende Decke auf der Oberfläche absetzt. Das Salz ist wasserfrei; über 170° beginnt es, sich zu zersetzen. Es wurden von dem Kohlenwasserstoffe ein Tribrom- und ein Trinitroderivat erhalten. Eine Untersuchung des über 190° siedenden Antheiles des obigen Kohlenwasserstoffgemenges erwies die Gegenwart noch eines anderen Condensationsproductes, des Methyldiäthylbenzols. Durch Fractionirung liess sich daraus verhältnissmässig leicht ein bei 198 - 200° siedender Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ abscheiden. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,10 genügte, um bei längerem Kochen diesen Kohlenwasserstoff zu oxydiren. Dabei entstand als wesentliches Oxydationsproduct Uvitinsäure. Nebenher war eine nur sehr geringe Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure gebildet. Dieselbe zeigte nach dem Reinigen den Schmelzpunkt 145—148°. Zu einer Analyse reichte ihre Menge nicht aus, so dass es unentschieden bleiben musste, ob hier eine Methyläthyloxybenzoësäure, oder etwa aus noch anwesenden Spuren Dimethyläthylbenzols nur unreine Mesitylensäure gebildet war. Das *Methyldiäthylbenzol* hat bei 20° das spec. Gew. 0,8790 und siedet bei 198—200°. Sein Tribromderivat löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, woraus er beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 206°. Neben dem Mesitylen und den beiden genannten Homologen desselben war aus dem Gemische der beiden Ketone, freilich in weit geringerer Menge, noch ein vierter Kohlenwasserstoff entstanden, der nach oft wiederholter Fractionirung bei 217—220° siedete. Seine Zusammensetzung stimmte nach seiner Analyse genau auf die Formel $C_{12}H_{18}$. Die beim Kochen desselben mit verdünnter Salpetersäure entstandenen Säuren vermochte Vf. bei der geringen Menge seines Materials nicht rein darzustellen, namentlich nicht von den nitrirten Nebenproducten vollständig zu befreien. Dagegen erhielt er durch mehrstündiges Kochen mit Chromsäurelösung (1 : 8) eine kleine Menge Trimesinsäure, die, wenn auch zur Analyse nicht ausreichend, doch genügte, um den Schmelzpunkt der Säure und die Unlöslichkeit des Bariumsalzes festzustellen. Bei Berücksichtigung der gleichzeitigen Bildung von Dimethyläthyl- und Methyldiäthylbenzol kann kein Zweifel darüber bestehen, dass dieser letzte Kohlenwasserstoff symmetrisches *Triäthylbenzol* ist. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1430.)

W. Körner, Studien zur *Isomerie der aromatischen Verbindungen mit 6 Kohlenstoffen.* Seine früheren Untersuchungen von 1867 und 1869 auf's Neue darlegend un dan dieselben anschliessend giebt Vf. ein neues reichliches und reichhaltiges Material zur Discussion der Zusammengehörigkeits- und Stellungsfrage bei den aromatischen Verbindungen mit C_6 und benutzt dasselbe theilweise zur Prüfung und zur Discussion früherer Leistungen anderer Forscher auf diesem Gebiete. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1461.)

J. Guareschi, *Umwandlung von Benzamid in Benzylalkohol.* Benzamid wurde in wasserhaltigem Aether gelöst und unter zeitweiligem Zusatze von Salzsäure durch Natriumamalgam zu Benzylalkohol reducirt. 45 Grm. Benzamid gaben eine Spur Bittermandelöl und 14 Grm. Alkohol, welcher in Benzylchlorür und Tribenzylamin umgewandelt wurde. Vf. beabsichtigt, in ähnlicher Weise Asparagin in normale Oxybuttersäure überzuführen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1462.)

C. Senhofer, Ueber *Benzoltrisulphosäure.* (Ann. Chem. Pharm. **174**. 243; C.-Bl. 1874. 566.)

H. v. Pechmann, Ueber die *Paramidometasulphotuolsäure.* (Ann. Ch. Pharm. **173**. 195.)

M. Hayduck, Ueber die *Orthoamidoparasulphotoluolsäure.* 2. Abhandlung (vergl. C.-Bl. 1874. 517). In der ersten Abhandlung über diese Säure deutete Vf. mehrere Reactionen an, die vor ihrer Veröffentlichung noch eines gründlicheren Studiums bedurften. In dieser zweiten Abhandlung sind die bei Wiederholung jener Reaction erzielten Resultate und noch einige neue zur Vervollständigung der Arbeit angestellte Versuche mitgetheilt: Verhalten der Orthoamidoparasulphotoluolsäure gegen concentrirte Schwefelsäure; Verhalten der Diazoverbindung der Amidosäure gegen Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Phenol; Verhalten der Aethylkresolsulphosäure beim Erhitzen und beim Schmelzen mit Kalihydrat; Verhalten der Diazoverbindung gegen rauchende Schwefelsäure (Orthokresolsulphosäure); Nitroorthobromparasulphotoluolsäure. Metamorphosen der Dibromorthoamidoparasulphotoluolsäure. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 343).

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber das *Metachloranilin*. Das Metachloranilin aus dem Dinitrobenzol ist flüssig und siedet bei 230° (corr.). Das spec. Gew. bei 0° ist = 1,2432. Das salzsaure Chloranilin C_6H_6ClN,HCl krystallisirt in Blättchen, das salpetersaure Salz $C_6H_6ClNHNO_3$ in kurzen, dicken Nadeln. Beide Salze enthalten kein Wasser und sind ziemlich beständig. Durch Einwirken von Salpetersäure auf Metachloranilin erhielt man Metachlorphenol C_6H_4ClHO als Flüssigkeit, die bei 214° siedet. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1456.)

F. Sestini, Ueber die Einwirkung des *Acetylchlorürs auf Santonin und Santonsäure*. Mit letzterer hat Vf. ein Acetylderivat $C_{15}H_{15}(C_2H_3O)O_4$ erhalten. Die Acetylbestimmung wurde mittels Normalkali in derselben Weise ausgeführt, wie sie Vf. früher bei solchen Acetylerivaten angewendet hatte, deren Spaltungsproducte (Amygdalinsäure, Phloretinsäure) für sich allein bereits Alkali zur Sättigung in Anspruch nehmen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1461.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Erlenmeyer und **A. v. Planta**, Ueber die *Fermente in den Bienen*, im *Bienenbrod* und im *Pollen* und über einige Bestandtheile des *Honigs*. Die Vff. haben eine Untersuchung über die Frage begonnen, ob die Bienen Honig und Wachs als fertige Producte in den Pflanzen vorfinden und nur eintragen, oder, ob sie dieselben ganz oder zum Theil durch Umwandlung anderer Körper erzeugen. Sie suchten zunächst einige Vorfragen zu beantworten. Da Fischer, v. Siebold u. A. nachgewiesen haben, dass die Bienen mit ausgedehnten Speicheldrüsen versehen sind, so schien es vor Allem nöthig zu ermitteln, ob diese Drüsen selbst, resp. deren Secret, Fermente enthalten, welche Rohrzucker und andere Kohlenhydrate in Trauben- oder Invertzucker überzuführen im Stande sind. Weil es zu schwierig ist, die Speicheldrüsen in hinreichender Menge herauszupräpariren, so schlug man einen anderen Weg ein. Man zerlegte 152 Arbeitsbienen in Kopf, Thorax und Hinterleib, zerquetschte diese Theile mit je gleichen Mengen Glycerin, liess damit unter Baumwollverschluss einige Zeit in Berührung und filtrirten dann die Auszüge gleichzeitig ab. Mit diesen Auszügen wurden nun zunächst Rohrzuckerlösungen, dann auch Stärkekleister und ungekochte Stärke in Berührung gebracht. Es zeigte sich, dass der Kopf- und der Hinterleibauszug Rohrzucker in 12 beziehungsweise 72 Stunden vollkommen invertirten, während der Thoraxauszug bei Weitem langsamer wirkte. Stärke wurde in Dextrin und Zucker übergeführt. Auch hier war die Wirkung des Thoraxauszugs weit träger, als die der beiden anderen. Auch mit frischem Blutfibrin stellten Vff. Versuche an. Hier wirkte, wie zu erwarten war, der Hinterleibauszug am kräftigsten, der Kopfauszug weit schwächer und der Thoraxauszug gar nicht lösend. Vff. glaubten nun in dieser Wirkung der, offenbar in dem Speichel der Bienen enthaltenen, Fermente ein Mittel gefunden zu haben, um entscheiden zu können, ob die Bienen beim Einstampfen des Pollens diesem Speichel zumischen oder nicht. Sie bereiteten einen Glycerinauszug von Bienenbrod und fanden, dass dieser ähnliche, in manchen Fällen noch kräftigere Wirkungen hervorbrachte, als der Kopf- und Hinterleibauszug. Um jedoch vor Täuschung sicher zu sein, musste natürlich auch ermittelt werden, ob frischer Pollen nicht schon die gleiche Wirkung ausübe. In der That invertirt ein wässriger Auszug von Kiefernpollen den Rohrzucker sehr lebhaft und führt Stärke in Dextrin und Zucker über.

Die Vff. hatten mittlerweile, um zu sehen, ob die darin enthaltenen Fermente nicht verschieden löslich seien, die Körpertheile der Bienen soweit mit Glycerin erschöpft, dass das Filtrat keine Inversion mehr bewirkte. Als sie dann die Rückstände mit Rohrzucker zusammenbrachten, zeigten die Köpfe keine Wirkungen mehr, Hinterleib aber kräftige, Thorax zeigte ebenfalls, aber schwächer invertirende Wirkung. Da Bienenbrod und Pollen sich ähnlich verhalten konnten, wurden auch diese vollständig erschöpft. Die Rückstände, mit Rohrzucker zusammengebracht, wirkten noch lebhaft invertirend. Es lässt sich somit in dieser Weise nicht entscheiden, ob dem Bienenbrod Speichel beigemischt ist oder nicht. Vff. haben dann weiter, um einige Anhaltspunkte für Fütterungsversuche zu gewinnen, einige Honigsorten auf ihren Wasser-, Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt untersucht. Der Wassergehalt der zu Gebote stehenden sechs Honige schwankte zwischen 17,5 u. 19,5 p. c. Nur ein Senegalhonig enthielt 25,6 p. c. Wasser. Der Phosphorsäuregehalt, als Anhydrid auf Trockensubstanz berechnet, schwankte zwischen 0,0123 p. c. und 0,883 p. c. Im Honig der Meliponen fanden sich nur 0,0062 p. c. Der Stickstoffgehalt der untersuchten 6 Honige betrug 0,0781 bis 0,33 p. c. Da nach diesen Versuchen sich ein bestimmter Zusammenhang zwischen dem Phosphorsäure- und dem Stickstoffgehalte nicht erkennen liess, so dachten die Vff., der Stickstoff müsse wohl noch in anderer Form, als in der von Eiweisskörpern in den Honigen vorkommen. Der stickstoffärmste Honig (0.0781 p. c. Stickstoff-enthaltend) wurde in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung, welche schwach opalisirte, wurde zum Kochen erhitzt, es schied sich ein Gerinnsel ab, das auf Glaswolle gesammelt, getrocknet und auf Stickstoff untersucht wurde. Es enthielt solchen. Das Filtrat wurde abgedampft, der Rückstand, in dem ebenfalls Stick-

stoff nachzuweisen war, wurde mit absolutem Alkohol so lange zerrieben, bis er trocken geworden war. Diese trockne Masse, sowie der alkoholische Auszug enthielten beide Stickstoff. Auf 100 Honig berechnet enthielt das Gerinnsel 0,0208, der Alkoholrückstand 0,0337 zusammen 0,0545. Da 100 Thle. des zu dieser Untersuchung verwendeten Honigs 0,0781 Stickstoff enthalten, so berechnen sich für den Alkoholauszug noch 0,0236 Thle. Stickstoff. Der in Alkohol unlösliche Theil des Honigs enthält ausser der stickstoffhaltigen Substanz gummiartige Körper, welche durch Kopfferment in Zucker umgewandelt werden.

Die Vff. untersuchten auch, aber nur qualitativ, Nektar aus den Blüthen von Fritillaria imperialis. Eiweiss konnte daraus durch Kochen nicht abgeschieden werden, doch war reichlich Stickstoff darin enthalten, ebenso fanden die Vff. Phosphorsäure. Der Abdampfungsrückstand dieses Nektars verhielt sich gegen Alkohol wie Honig, aber gummiartige Körper schienen in dem Nektar in grösserer Menge vorhanden zu sein als im Honig, sie wurden ebenfalls durch Kopfferment in Zucker verwandelt.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass auch Wachsblättchen und ganz reine weisse Wachswaben auf Stickstoff geprüft wurden. Die ersteren enthielten 0,5977 p. c., die letzteren 0,95 p. c. dieses Elementes. Die Vff. sind mit der Fortsetzung dieser Untersuchung beschäftigt. (Sitzungsber. der k. bayer. Acad. d. Wissensch.; N. Rep. Pharm. **23**. 610.)

O. Hammarsten, Ueber die *Coagulation der Milch*. Vf. zeigt, dass der Milchzucker keinen Einfluss auf das Coaguliren der Milch durch Lab ausübt. Man fällt die Milch durch Chlornatrium, löst den Niederschlag in Wasser, scheidet die Butter durch Agitation ab, fällt ein zweites Mal das Caseïn durch Chlornatrium und löst abermals in Wasser. So erhält man eine Lösung von Caseïn, die frei von Milchzucker ist, die aber gleichwohl, wie Milch selbst, durch Lab coagulirt. Diese Coagulation kann daher nicht auf die Entstehung von Milchsäure zurückgeführt, sondern nur durch ein in dem Lab enthaltenes Ferment hervorgerufen werden. Um dieses Ferment zu trennen, schüttelte Vf. das Lab mit kohlens. Magnesia, welche das Pepsin und das Ferment niederschlägt, aber jenes vollständiger als dieses. Hierdurch gelingt es, durch successives Schütteln mit kohlensaurer Magnesia das Ferment zu isoliren. Man erhält so eine Lösung, durch welche die Milch coagulirt wird. Man kann auch einen wässerigen Auszug von Lab mit ammoniakalischem essigs. Blei fällen und den Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure (0,2 p. c.) zersetzen. Die reine Lösung des Fermentes giebt die Xanthoproteïnreaction nicht. Sie wird nicht gefällt durch Salpetersäure, Alkohol, Jod, Tannin, neutrales essigsaures Blei, wohl aber durch basisch essigsaures Blei; durch Sieden coagulirt sie nicht, verliert aber ihre Activität. Das Ferment ist löslich in Wasser, Benzin und Salzlösungen. Die Glycerinlösung wird durch Alkohol gefällt. Die Lösungen diffundiren nicht durch Membranen oder wenigstens mit ausserordentlicher Schwierigkeit. Alkohol zerstört das Ferment durch längere Einwirkung. Die alkalischen Lösungen, selbst die verdünnten, ändern sich sehr rasch. Die Magenwand aller Thiere enthält eine lösliche Substanz, welche nicht das Ferment des Labs ist, aber unter dem Einflusse von Milchsäure oder Salzsäure in dieses übergeht. Der Vf. hat gefunden, dass die Schleimhaut des Magens ausser dem Pepsin und dem Fermente des Labs noch ein drittes Ferment enthält, welches den Milchzucker in Milchsäure umwandelt. Dieses letztere wird durch kohlensaure Magnesia nicht gefällt. Durch alkalische Lösungen werden das Pepsin und das Labferment zerstört, während das dritte Ferment unverändert bleibt. (Bull. Soc. Chim. Par. [N. S] **22**. 352.)

Dastre und **Morat**, Ueber die *chemische Natur der Körper im Organismus*, welche das Polarisationskreuz hervorbringen. (C. r. **79**. 1081.)

7. Analytische Chemie.

O. Vibrans, Zur *Bestimmung der Kohlensäure*. Vf. beschreibt einen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure nach Pettenkofer mittels titrirter Kalk- oder Barytlösung. In das zur Austreibung der Kohlensäure bestimmte Gefäss passt luftdicht ein dreifach durchbohrter Kautschukpfropfen, durch die eine Oeffnung desselben geht ein unten verjüngtes und umgebogenes Glasrohr, welches als Trichter zum Eingiessen für die Säure dient und oben durch einen Quetschhahn verschlossen wird, die zweite Oeffnung wird durch ein bis auf den Boden des Gefässes reichendes Glasrohr ausgefüllt, dasselbe steht in Verbindung — und kann diese resp. Verbindung durch einen Quetschhahn verschlossen werden — mit einer Waschflasche, worin sich concentrirtes Barytwasser befindet und, um die Möglichkeit des Eintrittes von kohlensäurehaltiger Luft vollständig abzuschliessen, ist letztere noch mit einer Röhre verbunden, welche mit frisch ausgeglühtem Natronkalke angefüllt ist. Durch die dritte Oeffnung des Kautschukpfropfens geht die Ableitungsröhre für das entwickelte Kohlensäuregas, welcher zweckmässig eine U-förmige Gestalt gegeben wird, um bei Anwendung von Salpetersäure oder Salzsäure zur Zersetzung der kohlensäurehaltigen Substanz zu verhindern, dass Säure mit übergesogen wird. Will man ganz sicher gehen, so kann diese Röhre auch mit Bimssteinstücken, welche mit entwässertem Kupfervitriole imprägnirt sind, gefüllt werden. An diese Röhre schliesst sich nun das Gefäss, worin sich

das titrirte Barytwasser befindet. Sehr vorzüglich eignet sich hierzu ein Kugelapparat, welcher mindestens 4—5 angeblasene Kugeln zwischen den beiden Hauptkugeln enthält. Ein Natronkalkrohr verbindet schliesslich diesen letzteren Apparat mit einem Aspirator. Zur Ausführung der Bestimmung wird das Zersetzungsgefäss mit der kohlensäurehaltigen Substanz gefüllt, der Apparat vollständig hergerichtet und aus einer Bürette die Barytlösung in die Kugelröhre abgemessen, letztere sodann eingeschaltet, indem man derselben eine möglichst aufrechtstehende Richtung giebt, damit die Kohlensäure vollständig absorbirt wird. Das Carbonat wird dann durch eine stärkere Säure zersetzt und mittels des Aspirators zugleich langsam Luft durchgesogen. Nach Ablauf von ca. 2 Liter Wasser erwärmt man den Zersetzungsapparat durch Eintauchen in heisses Wasser und saugt wiederum ca. 2 Liter durch, bis das Entwickelungsgefäss erkaltet ist. Sodann lässt man bei abgeschlossener Luft (Schliessung der Quetschhähne) den Apparat stehen, um zu veranlassen, dass der kohlensaure Baryt in krystallinische Form übergeht, entleert die Kugelröhre unter Abschluss von atmosphärischer Luft, spült mit ausgekochtem heissen Wasser nach, lässt erkalten, versetzt mit einigen Tropfen Curcumatinctur und titrirt mit Oxalsäurelösung zurück. Den Abschluss von atmosphärischer Luft beim Umgiessen und Titriren erzielt man durch Ueberbinden des Kölbchens, worin titrirt wird, mit Kautschukpapier, worein man eine Oeffnung zum Eingiessen schneidet. (Arch. Pharm. [3] **5**. 419.)

G. Krause, Beitrag zur *Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid*. (Arch. Pharm. [3] **5**. 407.)

G. Vulpius, Ueber eine Anwendung des *Broms in der Analyse*. Bei der Trennung von Nickel und Kobalt wandte Vf. an Stelle einer alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron Bromwasser an und erhielt gute Resultate. (Arch. Pharm. [3] **5**. 422.)

Fr. Goppelsröder und **W. Trechsel**, Notiz über das *Titriren* des *Zinnsalzes*. Die Vff. schlagen zwei neue Titrirmethoden vor. Nach der einen Methode löst man in einem kleinen Ballon eine bestimmte Menge von Kaliumdichromat in Wasser auf, und fügt zu der heissen, aber nicht kochenden Lösung zuerst Salzsäure, hernach das zu untersuchende Zinnsalz. Sobald dieses sich gelöst hat und eine neue grössere Menge Salzsäure zugefügt worden ist, erwärmt man und leitet das entwickelte Chlor in eine Lösung von Jodkalium. Das hierin frei gewordene Jod wird mittels Natriumhyposulphitlösung und Stärkekleister titrirt; seine Menge entspricht der durch das Zinnsalz nicht reducirten Menge des Dichromates, während das reducirte Dichromat dem Zinnsalze nach folgender Gleichung entspricht:

$$3SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3SnCl_4 + Cr_2Cl_6 + 2KCl + 7H_2O.$$

Arbeitet man mit metallischem Zinn, so setzt man dieses zu der heissen concentrirten Dichromatlösung, welcher man Salzsäure zugefügt hatte. Das Zinn löst sich und reducirt das Dichromat; die Operation bleibt sich im Folgenden gleich. Die Dichromatlösung muss in diesem Falle sehr concentrirt sein, damit nicht Wasserstoff entweiche. Die Reaction des Zinns auf das Kaliumdichromat ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$3Sn + 2K_2Cr_2O_7 + 28HCl = 3SnCl_4 + 2Cr_2Cl_6 + 4KCl + 14H_2O.$$

Die Vff. fanden zum Beispiel in einem eisenhaltigen Zinn nach dieser Methode 99,45 p. c. Zinn.

Nach der zweiten Methode löst man das Zinnsalz unter Zusatz einer bekannten Menge von Dichromat in Salzsäure, fügt nach Reduction des Dichromates einen Ueberschuss von Jodkalium zu, lässt fünf Minuten ruhen und titrirt das frei gewordene Jod mit Natriumhyposulphit. Die Auflösung des Zinnsalzes, sowie die Reduction des Dichromates und die ganze Operation geschehen in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Fläschchen und in der Kälte. Nach der ersten Methode fanden die Vff. in einem Zinnsalze a: 96,26 p. c., nach der zweiten Methode: 95,89, 96,257 und 96,4 p. c. Zinnchlorür $SnCl_2 + 2H_2O$. In einem Zinnsalze b fanden sie nach der zweiten Methode: 96,9, 97,12 und 96,99 p. c., in einem Zinnsalze c: 91,38, 91,79 und 91,45 p. c., und in einem Zinnsalze d: 96,53, 96,86 und 96,67 p. c. $SnCl_2 + 2H_2O$. Man muss genau den beschriebenen Weg einschlagen. In den Fabriken bedient man sich hier einfacherer Methoden, um das Zinnsalz mit Kaliumdichromat zu titriren. Entweder fügt man zur Lösung des Zinnsalzes so lange eine Lösung von Dichromat, bis die Färbung vom reinen Grün zum gelblichen Grün übergeht, oder man wendet gleichzeitig das mit Jodkaliumstärkekleister getränkte Papier an. Letztere Methode ergab bei zum Theil durch G.'s Schüler, Hany, ausgeführten Versuchen ziemlich genaue Resultate. Mit Hülfe der ersteren Methode gelangt man nach dem Ausspruche industrieller Chemiker bei längerer Uebung des Auges zu Resultaten, welche für die Praxis genügend exact sind. Bei den von den Vff. bis dahin damit angestellten Versuchen war immer ein Ueberschuss von Dichromat nöthig. (Pol. J. **214**. 148.)

K. Calmberg, *Nachweisung des Atropins*. Die Identitätsreaction des Atropins nach der Pharmacopöe ist in Bezug auf das Verhalten zu Schwefel- und Salpetersäure nicht zutreffend. Mit ersterer Säure nimmt es sogleich eine schwach bräunliche Farbe (Verkohlung) an, welche nicht verschwindet und mit Salpetersäure, in der es sich viel schneller, wie in der Schwefelsäure, löst, entsteht nicht die geringste gelbliche Färbung; auf einem Uhrglase oder in einem kleinen Cylinder mit dieser Säure übergossen, giebt es eine farblose Lösung, welche vom ersten Augenblicke an schon so farblos, wie die Salpetersäure selbst erscheint.

Nach Döbereiner und Duflos dagegen überzeugt man sich sicher von der Identität dieses gefährlichen Giftes mittels Goldchlorid und Jodtinctur. Ersteres verursacht in der wässerigen Lösung des schwefelsauren Atropins einen schwefelgelben krystallinischen, und letztere einen kermesbraunen Niederschlag. Hierauf kann man noch die im Hager'schen Commentar angeführte Kaliprobe vornehmen, ohne jedoch die Prüfung mit obigen beiden Säuren zu unterlassen, da solche wenigstens der Reinheit gilt. (Arch. Pharm. [3] 5. 422.)

8. Technische Chemie.

L. Misiagiewicz, Die Reinigung der Säfte in der *Zuckerfabrikation*. Allgemein bedient man sich zweier Operationen, nämlich der Saturation und der Filtration, um die Rübensäfte von ihren organischen und unorganischen Nichtzuckerstoffen, von den färbenden und schleimigen Bestandtheilen zu befreien, um Säfte zu erhalten, die bei möglichst heller Farbe eine leichte Krystallisation gestatten. Diese zwei Operationen, die von einander wesentlich verschieden sind, machen die Rübensäfte durch, doch nicht immer mit dem gewünschten Erfolg. Die Säfte befinden sich oft schon im Stadium des zweiten Reinigungsprocesses, wo der erste noch viel zu leisten hätte. Man filtrirt über Spodium, wo vielleicht eine wiederholte Scheidung mit Saturation eine bedeutende Wirkung nicht verfehlt hätte. Mit einem Worte: es schien dem Vf. fraglich, ob die Reinigungsoperationen rationell betrieben werden. Wären die beiden Reinigungsmethoden im Kostenpunkt einander gleich, so läge wenig daran, welcher wir mehr Arbeit aufbürden, wenn nur das Endresultat den Anforderungen entspräche. Allein dem ist bekanntlich nicht so, denn die Kohlenfiltration bildet, was den Kostenpunkt anbelangt, die Achillesferse der Zuckerfabrikation. Die Spodiumfrage ist, trotzdem sie von Sachkundigen stets mit grossem Eifer verfolgt wird, noch bei weitem nicht gelöst; unsere Kenntnisse über die Wirkung der Knochenkohle, sowie der Erscheinungen, welche bei der fabrikmässigen Filtration platzgreifen, reichen kaum hin, um die Rentabilität des Verfahrens festzustellen; es ist aber nicht constatirt worden, ob die Filtrationskosten der Saturation gegenüber nicht zu gross seien. Um so näher rückt uns die Frage, je deutlicher sich die Brauchbarkeit der Saturation herausstellt, für welche die Wissenschaft sowohl wie die Praxis sich so günstig aussprechen. Ein directer Vergleich beider Reinigungsoperationen schien dem Vf daher angezeigt, und in Folgendem theilt er die Resultate derselben mit. Ein aus der Fabrik entnommener, einmal saturirter und mechanisch abfiltrirter Dünnsaft wurde folgenden Vergleichsversuchen unterworfen. Ein Theil desselben wurde der Wirkung der Knochenkohle (2 Stunden lang) ausgesetzt, ein anderer (nach erneuertem Kalkzusatze saturirt; ein dritter Theil des Saftes wurde noch zweimal saturirt, erfuhr also eine dreifache Saturation. Die Resultate einiger stets analogen Versuche sind in der am Schlusse beigefügten Tabelle angeführt. Vom praktischen Standpunkte stellen sich einer dreimaligen Saturation nur wenige oder gar keine Schwierigkeiten entgegen, da sich die Procedur sehr gut in den Gefässen für die zweite Saturation ausführen lässt, indem man den Saft mit Kalk saturirt, aufkocht, abermals eine Portion Kalk dazusetzt und wieder bis auf den gewünschten Alkalitätsgrad fertig saturirt. Diese Erfahrung ist übrigens noch keineswegs geeignet, uns vom Gebrauche des Spodiums zu dispensiren, wohl aber um demselben die Arbeit wesentlich zu erleichtern, eine längere Wirksamkeit und demgemäss auch geringere Wiederbelebungs- und Verlustkosten herbeizuführen. Eines höchst misslichen Umstandes bei der Filtration ist noch zu gedenken, des zu starken Absüssens. In vielen Fabriken süsst man die Filter so lange ab, bis das Ablaufwasser nahe an 0° spindelt. Diese übermässige Gewissenhaftigkeit ist nun durchaus nicht am Platze; folgende Analyse giebt hierfür einen schlagenden Beweis. 4 Liter Absüsswasser von der Polarisation 2° Ventzke, bis zur Syrupconsistenz im Wasserbade verdampft, ergaben 28,90 Grm. Füllmasse, welche auf 100 Theile Zucker 21,8 Nichtzucker enthielt. Nach 35 Minuten wurden demselben Filter abermals 4 Liter Wasser, das 1,1° V. polarisirte, entnommen und abermals abgedampft; doch resultirte jetzt eine Füllmasse, die schwer krystallisirte und auf 100 Zucker 26,0 Nichtzucker enthielt. Man sieht auf den ersten Blick, dass dieses minutiöse Absüssen das Auswaschen der von der Knochenkohle bereits aufgenommenen Nichtzuckerstoffe bewirkt; es wäre also rathsam, auch der übermässigen Verdampfungskosten halber eine Maximalgrenze festzusetzen, ausserhalb welcher das Filter-Absüssen nicht mehr fortgetrieben werden sollte.

		Saturirter Dünnsaft	Nach der Behandlung mit 15 p. c. Spodium	Nach der zweiten Saturation mit 1 p. c. CaO	Nach d. dritten Saturation mit 1 p. c. CaO
I.	Zucker	12,77	12,09	12,20	12,15
	Nichtzucker	1,43	0,91	1,10	0,79
	Alkalität	0,093	0,061	0,091	0,072
	Quotient	89,5	93,0	91,7	93,9
II.	Zucker	12,47	12,05	12,19	12,01
	Nichtzucker	1,53	1,22	1,39	1,21
	Alkalität	0,105	0,072	0,082	0,080
	Quotient	89,0	92,9	89,7	90,8
III.	Zucker	11,53	11,66	12,15	12,22
	Nichtzucker	2,17	1,64	2,05	1,93
	Alkalität	0,087	0,051	0,107	0,093
	Quotient	84,1	87,6	85,5	86,3
IV.	Zucker	11,61	11,69	12,02	12,49
	Nichtzucker	2,09	1,70	2,02	1,71
	Alkalität	0,091	0,056	0,090	0,053
	Quotient	84,9	87,3	85,5	88,0

Das zu den Versuchen verwendete Spodium enthielt: 8,164 p. c. Kohlenstoff, 9,730 p. c. kohlensauren Kalk und 0,353 p. c. schwefelsauren Kalk. (Kohlrausch's Org. d. Ver. für Rübenz.-Ind. 1874. 199; Pol. J. **214**. 150.)

O. Witt, Ueber einige *neue Farbstoffe*. Vor etwa einem Vierteljahr oder etwas längerer Zeit wurde die Aufmerksamkeit des Publicums und besonders der Farbentechniker auf ein Circular von Wirth u. Co. in Frankf. a. M. gelenkt (vgl. dies. Nr. S. 797), welches in pomphafter Weise den bisher üblichen Farben das letzte Stündchen prophezeite u. den erstaunten Chemikern mittheilte, dass es den Hrn. Croissant u. Bretonnière gelungen sei, eine einfache u. allgemeine Reaction zu entdecken, vermöge deren man im Stande sei, aus Sägespähnen, Papier, Mehl und aller Art Abfälle, ja selbst aus Excrementen, „alle Farbstoffe mit Ausnahme von Roth, Blau und Gelb", nach Belieben darzustellen. Wirth u. Co. erklärten sich bereit, dieses allerorts patentirte Verfahren an Liebhaber abzutreten. Vf. hat sich einige Kilogrm. solcher Farbstoffe verschafft und eine Untersuchung derselben begonnen. Dieselben stellen im trockenen Zustande eine schwarze aufgeblähte, poröse, sehr leichte Masse von furchtbarem Merkaptangeruche dar. In warmem Wasser sind sie völlig leicht löslich und ertheilen demselben eine schwarz- bis grünbraune Färbung. Von allen bis jetzt von dem Vf. versuchten Metallsalzen, mit Ausnahme der Alkalienverbindungen, werden sie bräunlich oder schwarz gefällt. Auch chromsaures Kali bringt eine intensive Fällung hervor. Auch sehr viele organische Körper, wie z. B. Gummilösung und alle anderen in der Kattundruckerei üblichen Verdickungsmittel, fällen sofort. Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der die erwähnten Körper namentlich durch Metallsalze gefällt werden, liess von vornherein vermuthen, dass hier noch eine kräftigere Affinität wirke, als blos die einer Säure, welche mit verschiedenen Metallsalzen unlösliche Verbindungen giebt. Auch war hier das Verhalten der Körper zu chromsaurem Kali ein auffallendes. Denn verschiedene andere Säuren fällen die Lösung nicht. Es ist also wohl kaum die freie Säure, die durch chromsaures Kali entbunden wird. Der ausserordentliche Gestank nach Merkaptan, das Aussehen des Körpers, der einer gut gelungenen Kalischmelze gleicht — dies Alles brachte den Vf. auf eine Vermuthung, die sich völlig bestätigte, und zwar durch eine Mittheilung aus einer Mülhauser Fabrik, wo diese Farbstoffe ebenfalls erzeugt und angewandt werden. Es ist bekannt, dass durch Schmelzen von Kohlenhydraten mit Kalihydrat zunächst die Salze complicirter organischer Säuren entstehen, welche bei weiterer Behandlung mit einem Ueberschuss von Alkali weiter und weiter zerfallen, bis endlich eine Reihe Endproducte einfachster Constitution sich bildet, deren wesentlichstes das oxalsaure Kali ist, wenn gewisse Vorsichtsmaassregeln bei der Schmelzung angewandt wurden. In analoger Weise entstehen die obigen Körper. Die Schmelzung geschieht aber nicht mit Alkalihydraten, sondern mit Hydrosulphüren. So entstehen die Alkalisalze complicirter Merkaptosäuren, Körper, deren wenige bis jetzt gekannte Repräsentanten durchaus ungenügend studirt sind und sich namentlich durch ihre leichte Fällbarkeit auszeichnen. Ein Theil aber der Schmelze zerfällt weiter zu Schwefelverbindungen einfacherer und einfachster Kohlenstoffkerne, daher der furchtbare Gestank nach Merkaptan. Da die beregten Farben Handelsproduct sind, so kann der Vf. sich ihre Untersuchung nicht ausschliesslich vorbehalten, aber er wird sie, von obigen Betrachtungen ausgehend, fortführen und reservirt sich insbesondere das Studium

der Einwirkung schmelzenden Natriumsulphhydrates auf Kohlenhydrate. — Was die technische Verwendung der Körper betrifft, so bedingt das oben Gesagte die leichte Anwendbarkeit der Farben. Man imprägnirt den Stoff mit der Lösung des Farbstoffes, taucht ihn alsdann in die siedende Lösung eines Fällungsmittels und die Färbung ist fertig. Man erhält so braun und graue Farbe von undefinirbaren Nuancen. (Tagebl. der 47. Naturf.-Vers. 1874. 180.)

Kleine Mittheilungen.

Butteruntersuchungen. (Fortsetzung u. Schluss aus Nr. 48.) — II. Nach Edw. Ballard wird die Butter hauptsächlich mit Ochsenbratenfett verfälscht (was jedoch Horsley nicht zugiebt), und zur Nachweisung dieser Beimischung, oder auch einer solchen von Hammelfett oder Schweineschmalz, genügt die Beobachtung der physikalischen Eigenschaften, als Farbe, Consistenz, Geruch, das Verhalten beim Behandeln mit heissem Wasser, die Erscheinungen beim Trocknen auf Fliesspapier und das Verhalten der getrockneten Butter, namentlich auch beim Zerdrücken. Manche dieser Eigenschaften wechseln mehr oder weniger mit der Jahreszeit, der Nahrung der Kühe etc., namentlich die Farbe und das Verhalten beim Zerdrücken mit einem Spatel auf Fliesspapier, drei aber sind nach dem Vf. zuverlässig, nämlich a. die Gestalt der Tropfen, welche entstehen, wenn die Butter geschmolzen und mit heissem Wasser gut umgerührt wird (bei Butter sind die Tropfen klein, bei Ochsenfett grösser) und die damit zusammenhängende Art, wie sich die Tropfen aneinander legen (bei Butter feinzellig, bei Ochsenfett grobzellig): b. die glatte oder körnige Beschaffenheit des auf Wasser geschmolzenen und wieder erstarrten Kuchens (bei Anwesenheit von Ochsenfett sind die Körnchen so gross oder grösser als Sago) und c. der Geschmack der geschmolzen gewesenen u. auf Fliesspapier getrockneten Butter.

III. Zur Behandlung der Butter mit Aether wendet Ballard einen kleinen Apparat an, welcher das Wägen des in Aether unlöslichen Niederschlages und die Beobachtung des Verhaltens der Fette während der Lösung gestattet. Bei seinen Versuchen wurde stets eine gleiche Menge Butter und eine bestimmte Menge Aether angewandt. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: In eine Proberöhre von 11—12 Cmtr. Länge und ca. 2,5 Cmtr. Weite schiebt man eine an beiden Enden mit ausgebogenen Rändern versehene Glasröhre von 1,3—1,6 Cmtr. Durchmesser und 4—5 Cmtr. Länge, oben offen, unten mit einem Stückchen dünner Leinwand überbunden. In letzterer werden 1,5 Grm. des zu prüfenden Fettes abgewogen, das Röhrchen mittels eines Fadens in die weitere, den Aether enthaltende Röhre eingesenkt, der heraushängende Faden mit einem Korke fest eingeklemmt, dieser mit einer Lederkappe überbunden und die Röhre eine Stunde lang in Wasser von (möglichst genau!) 18,5° C. eingesenkt. Man nimmt dann die Kappe ab, zieht — ohne den Kork zu entfernen — das innere Röhrchen an dem Faden in die Höhe, so dass sein unterer Theil nicht mehr in den Aether taucht, und lässt diesen bei derselben Temperatur abtropfen. Man nimmt jetzt die innere Röhre heraus, stellt, während man das offene Ende mit dem Finger verschliesst, das überbundene auf Fliesspapier, bis dieses nichts mehr aufsaugt, lässt an der Luft trocknen, bis aller Aethergeruch verschwunden ist, wägt schliesslich und findet so, nach Abzug des Gewichtes des leeren Röhrchens, das des Rückstandes. Von je 1,5 Grm., welche der Einwirkung von 5 C.-C. Aether ausgesetzt waren, blieben ungelöst bei reiner Butter 0,18 — bei Ochsenbratenfett 0,945 — bei Schweineschmalz 0,9 — bei mit dem gleichen Gewichte Ochsenfett gemischter Butter 0,6 — bei mit $^1/_4$ Ochsenfett gemischter Butter 0,3 — bei $^1/_4$ Hammelbratenfett enthaltender Butter 0,3 — bei $^1/_4$ Schweineschmalz enthaltender Butter 0,15 Grm. Bei Anwendung von 10 C.-C. Aether hinterliess reine Butter 0,14 — Butter, welche $^1/_4$ Ochsenfett enthielt 0,08 — Butter, welche $^1/_4$ Schweineschmalz enthielt 0,08 — Butter mit $^1/_8$ Schweineschmalz 0,067 Grm. Rückstand. 5 C.-C. Aether auf 1 Grm. Fett erscheint somit als die geeignetste Menge. — Die Anwesenheit eines Ueberschusses von Butter steigert die Löslichkeit der beiden gemischten Fette in Aether. — Die Rückstände waren in Betreff ihrer physikalischen Eigenschaften verschieden und charakterisirten mehr oder weniger deutlich die Fette.

IV. Eine von v. Babo angegebene Prüfungsmethode ist den vorerwähnten ähnlich. Vergl. Handbuch der technisch-chemischen Unters. von Bolley, 3. Aufl. 361.

V. Hoorn's Methode nimmt ihre Zuflucht zum Benzin, nach Hoorn zum Petroläther (?) von 80°—110° Siedepunkt; eine solche Flüssigkeit ist jedoch kein Petroläther, sondern muss mit dem Namen Benzin belegt werden, dessen höchster Kochpunkt nur 100° C. erreicht.

In eine Glasröhre von 20 Cmtr. Länge, deren obere beiden Drittel einen Durchmesser von 2 Cmtr. haben, während das untere Drittel verengt und in Zehntelcubikcentimer eingetheilt, unten zugeblasen ist, giebt man 10 Grm. Butter, welche man durch Halten in lauwarmem Wasser zum Schmelzen bringt, setzt dann 30 C.-C. Benzin hinzu, schüttelt tüchtig um und stellt zum Absetzen hin (das engere Ende nach oben). Nach 30—40 Minuten ist das Benzin vollkommen klar und enthält alle Farbstoffe gelöst; die übrigen Bestandtheile finden sich in dem engeren Theile der Röhre,

an welchem ihre Menge deutlich abgelesen werden kann, da wo sich die Benzin- und Wasserschicht scheiden. Zu genauer Bestimmung schüttet man das Benzin ab, wiederholt das Verfahren u. überlässt 2—3 Stunden der Ruhe. Die abgelesenen Cubikcentimtr. der Verunreinigungen sind als Decigramme zu rechnen und stellen somit Procentzahlen dar. Gute Butter giebt davon 14,12 u. selbst 15 p. c., schlechte 20 und verfälschte selbst bis zu 40 p. c. Am häufigsten findet man eine Gewichtsvermehrung der Butter mit Wasser, zwei Mal fand Hoorn auch Leimlösung dazu benutzt. Man kann nach Abgiessen des Benzins den mit noch einigen Cubikcentimetern Benzin ausgewaschenen Rückstand ferner auf Mehl, Kartoffeln, Stärkemehl prüfen und untersucht dann weiter in der Weise, dass man das Benzin ganz durch Abdampfen entfernt und 1 Grm. des Rückstandes in 7 C -C. Petroläther in einem wohl verschlossenen Fläschchen löst und einige Stunden in Wasser stellt, das auf der Temperatur von 10—15° C. gehalten wird. Da Petroleumäther Fette von niedrigem Schmelzpunkte weit besser löst als schwer schmelzende, so bleibt das Butterfett in Lösung, während Kalbsfett, Talg und selbst Schmalz, wenn mehr als 10 p. c. vorhanden sind, sich abscheiden. Da die Lösung des Butterfettes in Benzin oder Petroläther bei einer Temperatur von 10—15° C. stets gewisse Fetttheile abscheidet, die Löslichkeit der Fette, welche nicht Butter sind, durch die Gegenwart von Butterfett ungemein modificirt wird, so bietet die zuletzt gemachte Angabe keinen sicheren Anhalt.

Im Archive der Pharmacie 1874 finden sich Anweisungen über Untersuchung der Butter von Campbell Brown, von welchen hier folgendes einen Platz finden mag:

Ranziger Geschmack und Geruch kennzeichnet zersetzte Butter. Zur Verfälschung oder als Substitute der Butter dienen gewöhnlich: Schmalz, Talg, Bratenfett, Speck und Mischungen unter verschiedenen Namen verkaufter gereinigter Fette. Die charakteristischen Bestandtheile dieser Fette sind Stearin, Margarin und Palmitin.

1. Um die Butter zu prüfen, wiegt man eine bestimmte Menge davon ab, bringt sie in eine Proberöhre und schmilzt, indem man die Proberöhre in heisses Wasser stellt. Man bringt ein Thermometer so hinein, dass die Kugel desselben in der Mitte des Fettes und etwa 1,5 Cmtr. unter der Oberfläche ist. Enthält die Butter viel Wasser, so sammelt sich dieses unter dem Fette, das Caseïn lagert sich am Boden der Röhre ab. Man notirt den Beginn des Erstarrens und die Endtemperatur. Die Durchschnittserstarrungspunkte sind:

	Beginn des Erstarrens	Ende
Reine Butter	23,3—20° C.	15,5° C.
Rinderbratenfett	26,1° C.	22,2° C.
Hammelbratenfett	29,4° C.	28,8° C.
Speck	28,8° C.	26,1—21,1° C.

Letzterer bleibt aber oft bei noch niedrigerer Temperatur weich wie Butter. Gemische erstarren bei zwischenliegenden Temperaturen.

2. Die Qualität der Butter prüft man durch Geschmack und Geruch der zur Prüfung dienenden Originalbutter und der wieder erstarrten.

3. Verschiedene Proben der Originalbutter untersucht man mit dem Mikroskope. Ist die Butter von Milch oder Rahm gemacht, so sieht man nur die charakteristischen Fettkügelchen, körnige Stückchen Caseïn und die Würfel des Salzes. Die harten Butterfette sind in den Kügelchen gelöst und nicht sichtbar.

Etwa vorhandene Stearinsäure, Stearin oder Palmitin erscheinen in einzelnen spindelförmigen Krystallen oder in sternförmig gruppirten nadelförmigen Krystallen und zeigen die Gegenwart geschmolzener Fette an. Andere Substanzen, wie Stärke, Mehl, Palmölkörperchen, Farbstoffe etc. lässt das Mikroskop ebenfalls erkennen.

4. Dieselben Proben werden mit demselben Objectivglase mikroskopisch untersucht mit Zufügung eines Polariskopes, aus zwei Nichol'schen Prismen und einer Selenittafel bestehend. Die bei 3. erwähnten Krystalle erscheinen im polarisirten Lichte deutlicher. Partikeln von Schmalz und anderen nicht mitgeschmolzenen Fetten erkennt man an ihrem Verhalten zum polarisirten Lichte, an ihrer amorphen Gestalt und ihren Membranen.

5. Die mikroskopische Untersuchung wird wiederholt unter Zusatz von Jodtinctur, Essigsäure und anderen gebräuchlichen Reagentien, um nicht fette Substanzen zu entdecken.

6. Eine genau abgewogene Menge der Butter wird in einer tarirten Porcellanschale im Wasser- oder Luftbade bei 100° C. vom Wasser befreit. Der Verlust soll nicht mehr als 5—10 p. c. (Parkes) betragen.

7. Der Rückstand von 6. wird in Aether unter gelindem Erwärmen gelöst, durch ein gewogenes Filter filtrirt, Schale und Filter mit Aether gut ausgewaschen und einige Zeit bis 18,3° C. hingestellt.

8. Das Filter mit dem Rückstande wird getrocknet und ergiebt, nach Abzug des Filtergewichtes, Caseïn und Salz.

9. Der Rückstand wird mit siedendem Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet; das Gewicht, nach Abzug des Filters, ergiebt das Caseïn, das in guter Butter nicht über 3 bis 5 p. c. (Parkes) ausmachen soll.

10. In dem Waschwasser von 9. wird durch AgO,NO_5 das Kochsalz bestimmt, oder man kann auch eine andere gewogene Menge der Butter mit destillirtem Wasser auswaschen und darin das Salz bestimmen. Der Salzgehalt in frischer Butter soll nach PARKES nicht mehr als 0,5 bis 2 p. c., und in Salzbutter 8 p. c. betragen.

11. Hat die ätherische Lösung von 7. einen Bodensatz gebildet, so filtrirt man die klare Lösung ab und untersucht den Bodensatz, der wahrscheinlich Stearin ist, nach 12. Wird nun die Lösung auf etwa $^2/_3$ abgedampft und hingestellt, so ergiebt sie dann noch mehr Bodensatz. Bei noch weiterem Eindampfen erhält man Stearin mit Palmitin gemischt. Dieser Bodensatz wird besonders untersucht nach 12. Ist die Butter verfälscht, so bleibt etwas Stearin und viel Palmitin in Lösung und wird durch freiwillige Verdunstung des Aethers erhalten. — Reine Butter giebt keinen Bodensatz von Palmitin, Mittelbutter giebt einen geringen. Man sollte neben der verdächtigen Butter immer zur comparativen Vergleichung reine Butter untersuchen und dazu, weil härter, Winterbutter wählen.

12. Die Bodensätze von 11. bringt man in dünne gewogene Glasröhren, wiegt nach Verdampfung des Aethers das Fett, bestimmt sorgfältig den Schmelzpunkt und lässt allmälig erkalten. Ist das Fett völlig starr, so bestimmt man, durch Erhitzen der Röhren in Wasser, den Wiederschmelzungspunkt. Man kann auch die Schmelzungen in dünnen Glas- oder Porcellanschälchen, die auf Wasser schwimmen, vornehmen, wobei das Thermometer in das Wasser gebracht wird. Der Schmelzpunkt wird hierbei ein klein wenig höher ausfallen.

13. Von jedem Bodensatze wird Geschmack und Geruch geprüft. (Pharm. Centralhalle 15. 105. 113.)

Technische Notizen.

Ueber neue Farbstoffe, von CROISSANT und BRETONNIÈRE, nach einem Bericht von WIRTH und Co. Die Farbenfabrication ist durch die Entdeckung der Anilinfarben, des künstlichen Alizarin etc., in eine neue Bahn gelenkt, die mit einer vollständigen Umwälzung dieser Industrie abgeschlossen zu werden scheint. Kaum sind die staunenswerthen Entdeckungen der Neuzeit in die Praxis übergegangen, so taucht schon wieder eine neue auf, welche von hervorragendster Wichtigkeit zu werden verspricht. Das neue Verfahren von CROISSANT und BRETONNIÈRE in Lavalle, welches in ganz Deutschland, selbst in Preussen, patentirt ist, stellt auf die einfachste Weise und aus den gewöhnlichsten organischen Stoffen Farben her, welche allen Anforderungen entsprechen, die man an solche stellen kann. Von solchen organischen Rohstoffen sind bis jetzt zur Verwendung gekommen: Sägespähne aus gewöhnlichem Holz, Humus und vegetabilische Abfälle, Moose und Flechten, Kleie, Mehl, Stärke, Zucker, Cellulose, Abfälle von Papier, Baumwolle, Holz etc., Lohe, Rinde, Gelatine, Käsestoff, Albumin, Faserstoffe aller Art, Blut, Horn und sonstige thierische Abfälle, Excremente, Russ, Weinstein und Citronensäure, alle Harze von Föhren, Guajak, Aloë etc., Lack, alle Gummistoffe, mit einem Wort, es können die meisten, wenn nicht alle organischen Körper nach dem neuen Verfahren in Farben verwandelt werden.

Die Vortheile einer solchen Erfindung sind einleuchtend, zumal auch die dazu nöthigen Chemikalien zu den allerbilligsten gehören. 1. Die Fabrication ist so einfach wie möglich, sie erfordert weder kostspielige Einrichtungen noch complicirte Apparate, wenig Arbeit und die Operation ist hinsichtlich des Ergebnisses eine vollständig sichere. 2. Das Färbevermögen der neuen Farben ist bedeutend grösser als das der meisten anderen Stoffe. 3. Die Farben sind sehr haltbar und widerstehen sowohl Säuren als Alkalien besser als eine der bisher angewendeten. 4. Sie sind billiger als die allergewöhnlichsten Farbstoffe, namentlich in Anbetracht ihrer ganz ausserordentlichen Färbekraft. 1 Kil. Farbe aus Sägespähnen z. B. kostet weniger mehr als die Hälfte von Campeche-Extract und liefert vier Mal so viel Farbstoff.

Das neue Verfahren gestattet also, auf die einfachste Weise und ohne grosse Kosten Stoffe zu Farben zu verarbeiten, die überall zu haben sind und nur geringen Werth besitzen; es gestattet ferner, direct aus diesen Stoffen eine fast unbegrenzte Reihe vollständig neuer Farbstoffe in den verschiedensten Nüancen herzustellen. Die neuen Farben sind alle im Wasser löslich, wenn man sie mit gewissen Substanzen, die jetzt schon in den Färbereien angewendet werden, behandelt. Auf diese Weise kann man Campeche, Brasilienholz, Cuba, Kastanien, Guajak, Sandel u. A. als Mehl oder Extract verwenden, ferner Katechu, Krapp und die schon gekochten Abfälle des letzteren, Gelbholz, Ruku (Orleans) etc.

Die hauptsächlichsten Farben, welche bis jetzt hergestellt wurden, sind: Schwarz, Grau aller Art, Violett, Gelb, Kastanienbraun, Katechu, Havanna, Ocker, Mais- und Olivengelb, sowie ihre Nüancen. Die Nüancen braucht man nicht durch Mischen herzustellen, sondern man hat es vollständig in der Hand, sofort die richtige Nüance direct zu fabriciren. Fixirt werden die Farben durch doppeltchromsaures Kali; das Garn oder Zeug wäscht man dann aus und macht es in einer Lösung kochender Soda fertig. Bei Seide und Wolle neutralisirt man einen etwaigen Ueberschuss von

Kali, der schädlich werden könnte, durch irgend eine Säure, z. B. Essigsäure. Das verwendete Wasser darf keinen Kalk enthalten.

Das Verfahren kann in jeder Färberei mit geringer Veränderung der bestehenden Einrichtungen zur Anwendung gebracht werden und es sind besonders geübte Arbeiter nicht nöthig. Die neuen Farben eignen sich zum Färben aller Stoffe, sowohl Leinwand, als Seide, Wolle und Baumwolle. Muster von gefärbtem Garn, Zeug und der Farben selbst stehen zur Verfügung. Die Erfinder haben das Verfahren in ihrer eigenen Fabrik eingeführt, wo Einsicht davon genommen werden kann. Dieselben arbeiten nun schon seit mehreren Monaten nach ihrem Systeme u. mit ganz ausserordentlich günstigem Erfolge. Die Industrie-Gesellschaft zu Mülhausen hat es einer eingehenden Prüfung unterzogen und erklärt, dass die neuen Farben „leichter anzuwenden, haltbarer und billiger" seien als die bestehenden. Ebenso hat man in Lille, Roubaix, Tourcoing, Cholet, Mülhausen und anderen Orten einstimmig die „Ueberlegenheit der neuen Farben" anerkannt.

Nach der französischen Patentbeschreibung beruht das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe auf der Entfernung von Wasserstoff aus den genannten organischen Substanzen mittelst des Schwefels bei hoher Temperatur. Die dadurch erhaltenen Producte nennen Croissant u. Bretonnière *organische Sulphüre*, worin der Wasserstoff durch Schwefel ersetzt sei. An der Luft oxydiren sich diese Sulphüre und bei Einwirkung von Säuren entwickeln sie Schwefelwasserstoff. Um z. B. Kleie in Farbstoff zu verwandeln, schüttet man dieselbe in einen Kessel von Eisenblech mit verspringendem Rande, setzt Aetznatron und Schwefelblumen in bestimmten Verhältnissen zu, verarbeitet das Ganze zu einer gleichförmigen Masse, schliesst den Kessel mit einem Deckel und erhitzt ihn in einem Ofen auf 250 bis 300° C. Das dabei entstehende Schwefelnatrium wirkt auf die organische Substanz, gibt an dieselbe Schwefel ab und gleichzeitig entweicht viel Schwefelwasserstoff. Nach beendigter Operation findet man in dem Kessel eine schwarze, zerreibliche, hygroskopische, in Wasser vollständig und mit schöner saftgrüner Farbe lösliche Masse. Die Lösung riecht knoblauchartig und besitzt eine ausserordentlich grosse Affinität zu organischen Fasern, welche dadurch ohne Beizmittel gefärbt werden. Je nach den Mischungsverhältnissen und der eingehaltenen Temperatur giebt ein und derselbe Körper mehrere Nüancen; einzelne Stoffe, wie die Extracte der Farbhölzer, Aloë etc., liefern schon in der Kochhitze Farben, während andere, wie Holzfaser, Kleie etc., eine höhere Temperatur erfordern. Hier zwei derartige Beispiele: 1. Aloë 3 Kil., Aetznatronlauge von 40° B. 10 Lit., Wasser 10 Lit., Schwefelblumen 3 Kil. Man operirt in der Siedehitze und erhält Graulila. In höherer Temperatur entsteht Dunkelbraun. 2. Humus 20 Kil., normales Sulphür 40 Lit. Dieses normale Sulphür enthält 70 Lit. Natronlauge von 40° B., 65 Lit. Wasser und 30 Kil. Schwefel. Um Baumwolle oder Garn zu färben, löst man den Farbstoff in Wasser von 60° C. und behandelt dieselben darin auf gewöhnliche Weise. Dann lässt man zweifach-chromsaure Kalilösung kochend darauf einwirken, wodurch der Farbstoff fixirt und unlöslich gemacht wird. (Deutsche Ind.-Ztg. 1974. 177. 185.)

Anwendung von Eisenhohofenschlacken, von J. J. Bodmer. I. Verfahren zur Zerkleinerung von Eisenhohofen-Schlacke und über deren Verwendung. Die vier verschiedenen Methoden zur Zerkleinerung der Hohofenschlacken sind folgende:

1. Zermalmen der Schlackenstücke durch Blake's Quetschmaschine, auf Kollermühlen oder auf andere passende Art.

2. Durch das Blasen von Wasserdampf, von kalter oder heisser Luft auf die Ströme der zähen Schlacke, wenn sie vom Hohofen abfliesst. Man erhält feine Fasern, ähnlich den Glasfäden, und wo die Schlacke im Laufe sich unvollkommen erhitzt zeigt, werden kleine Kügelchen gebildet. Solche Schlacke wird zum Umhüllen von Dampfröhren, zur Bedeckung von Kesseln und ähnlichen Zwecken angewandt, da sie die Hitze schlecht leitet.

3. Durch Laufenlassen der flüssigen Schlacke ins Wasser. Dies ist eine sehr einfache und leichte Art zum Zerkleinern. Die Schlacke wird dabei in blasigem porösen Zustande erhalten und ist ausserordentlich leicht.

Für praktische Zwecke bietet indess dieser Process nicht diejenigen Vortheile dar, die von ihm erwartet sein mögen. Die blasige Schlacke ist im ausgedehnten Maasse zur Ausgleichung von Terrainunebenheiten bei Eisenbahnen und Landstrassen in Belgien versucht, aber sie ist nicht dazu passend gefunden, weil die leichten und porösen Theilchen sehr beweglich sind und sich nicht zu einer festen soliden Masse vereinigen lassen. Dennoch ist sie bei gewisser Behandlung geeignet fest zu werden. Sie hält nämlich das Wasser sehr beharrlich an sich und giebt damit ein immer mehr erhärtendes Cement. Wie weit indess die grosse Porosität hinsichtlich des Widerstandes gegen eine zermalmende Kraft nachtheilig einwirkt, darüber hat Vf. keine Erfahrung. Wo sie bei der Anfertigung von Backsteinen in dem als „Bodmer's Patent" beschriebenen Processe angewendet wird, muss die blasige Schlacke vor dem Gebrauche zermalmt werden, um die Erlangung des erforderlichen Grades von Trockenheit zu ermöglichen.

4. Indem die flüssige Schlacke durch ein Walzwerk passirt (Bodmer's Patent).

Diese Art der Zerkleinerung und Zermalmung der Hohofenschlacke besteht darin, dass sie, im flüssigen Zustande aus dem Hohofen kommend, unter ein Paar Walzen geleitet wird, die sich entweder mit gleicher oder mit verschiedener Oberflächengeschwindigkeit umdrehen. Wenn es in Absicht liegt, einfach die Schlacke nur in eine passende Form zu bringen, um sie leichter entfernen zu

können, mögen die Walzen so weit von einander entfernt liegen, als es praktisch erscheint. Von den gleiche Oberflächengeschwindigkeit habenden Walzen fällt die Schlacke auf ein Band ohne Ende, welches die Länge der Walzen als Breite und etwa $^1/_4$ Zoll Dicke hat. Die Schlacke findet nun entweder in der Nähe der Walzen ihre Ablagerung oder sie wird zu einem anderen Apparate übergeführt, in welchem sie im erkalteten Zustande noch weiter in kleinere Stücke zerbrochen werden soll, wobei zur Fortbewegung eine Schraube oder ein Band ohne Ende oder andere Mittel dienen. Durch ebene Walzen gehend, die verschiedene Oberflächengeschwindigkeit haben, oder wenn eine oder beide Walzen mit Unebenheiten versehen sind, wird die Schlacke in grössere oder kleinere Stücke oder Platten zertheilt. Die in dieser Weise behandelte Schlacke, welche durchaus nicht mit Wasser in Berührung kommt, behält ihre Härte und ihren krystallinischen Bruch, und ist in diesem Zustande ganz zu den Ausgleichungszwecken bei Eisenbahnen und Landstrassen geeignet, wie es vorhin angedeutet war; auch wird sie, bei der Backsteinfabrication verwendet, feste Massen liefern.

Wenn die Schlacke zu dem eben angedeuteten Zwecke zu Mörtel und zu Cement-Compositionen verwendet werden soll, sind ebene Walzen, die sich mit verschiedener Oberflächengeschwindigkeit bewegen, zu verwenden, welche je nach der Walzenstellung Schalen in der gewünschten Dicke liefern. Wenn die Schlacke in diesem Zustande von den Walzen ins Wasser fällt, wird sie zu zerbrechlich, ohne eine schwammige Natur anzunehmen und ohne das Wasser in sich zurückzuhalten. Solche Schlacke ist sehr zerbrechlich u. kann mit der grössten Leichtigkeit nach Erforderniss weiter zerkleinert werden.

Mit thunlichst nahe gestellten Walzen und bei beträchtlich verschiedener Oberflächengeschwindigkeit wird eine dünne und feine Schale producirt, die sich ganz vorzüglich zu Schlacken-Cement eignet.

Anstatt der Anwendung eines Walzenpaares bei einem Hohofen können in vielen Fällen mit Vortheil zwei Paare verwendet werden und zwar dergestalt, dass die Schlacke von dem einen sogleich dem anderen zugeführt wird. (Aus The Engin. and Mining Journ. 16. Nr. 20.)

II. Hohofenschlacken-Cement. Obgleich die Aehnlichkeit zwischen Puzzolanerde oder Trass und Hohofenschlacke, wie sie eine Vergleichung der Analysen ergiebt, wohl bekannt ist, so hat doch die Hohofenschlacke in commercieller Beziehung noch keine allgemeine Verwendung als Ersatz für diese Cement-Materialien gefunden. Der Grund dafür, welchen Vf. vermuthet, liegt in der Thatsache, dass, wenn solche Schlacke nicht durch Walzen gehörig zerkleint oder zermalmt wird, der Process mit derselben zu kostspielig oder im anderen Falle das Material nicht in dem für den Zweck geeigneten Zustande ist. In der Absicht, einen brauchbaren Schlacken-Cement herzustellen, muss die Schlacke mit dem Kalke zusammen in ein sehr feines Pulver zermahlen werden. Die zu zerkleinende Schlacke muss daher vollkommen trocken und dabei zugleich leicht zerbrechlich sein. Je stärker die hydraulischen Eigenschaften des Kalkes hervortreten, desto brauchbarer wird der Schlacken-Cement ausfallen und die Praxis hat ergeben, dass die Schlacke von einem Hohofen, der graues Eisen producirt, die besten Resultate liefert. Der Schlacken-Cement, welcher diejenigen Resultate ergeben hat, die in der beigegebenen Tabelle (s. nächste Nr.) angeführt sind, war zusammengesetzt aus 6 Thln. Schlacke von einem Hohofen, der Giessereieisen Nr. 3 producirte, und 1 Thl. Kalk, der mittlere hydraulische Eigenthümlichkeit besass.

Die oben beschriebene Sorte des Cements verträgt das Aufbewahren so lange als der beste Portland-Cement, und die Wohlfeilheit seiner Herstellung ist selbstverständlich. Er ist befähigt zur Darstellung von festen Backsteinen, Pflastersteinen, Dachplatten, Mühlsteinen, Wassertrögen, Cysternen und besonders zur Construction von Canälen, zu Fluss- und See-Mauern. (Aus Engineering and Mining Journ. 16. Nr. 21.)

III. Künstliche Steine. Die Materialien hierzu sind dieselben, welche man zur Herstellung von Mörtel und Cement anwendet, z. B. die verschiedenen Sorten Kalk und Sand. Anstatt des Sandes, oder in Verbindung mit demselben, werden auch verwendet: gebrannter Thon, Hohofenschlacken, Cinder oder Asche von Oefen, natürliche Puzzolanerde, Abfälle aus Steinbrüchen etc. Von den verschiedenen Arten des Sandes werden Grubensand — Kieselsand, wie er gewöhnlich mit Gries gemischt ist — und der Sand vom Seeufer, aus dem das Salz, nach langem Aussetzen an der Luft, weggewaschen ist, wozu die Ebbe und die Fluth das ihrige beitragen, dazu benutzt. Je freier die oben erwähnten Materialien von Thon, Erde oder von organischen Substanzen sind, desto vollständiger wird die Verbindung mit dem Kalk werden, desto schneller wird der angefertigte Backstein erhärten und desto genügender wird dessen Qualität. Aus diesem Grunde ist fein zertheilte Hohofenschlacke den meisten Sorten von Sand vorzuziehen, und der einzige Sand, welcher in Rücksicht auf das Festwerden mit der Hohofenschlacke analog gehalten werden kann, ist der vulkanische Sand, der in verschiedenen Gegenden von Nord- und Süd-Wales vorkommt. Der Kalk kann entweder gelöscht oder ungelöscht sein. Im ersten Falle muss derselbe stark hydraulischer Natur sein. Die Anwendung von ungelöschtem Kalk ist indess bei Weitem vorzuziehen. Ein Process, wobei frischer ungelöschter Kalk verwendet wird, ist in England dem General Scott patentirt. Der so bereitete Kalk heisst Selenit-Kalk und besteht aus einem Gemenge von frischem (ungelöschtem) Kalk mit schwefelsaurem Kalk. Der Lava-Sand, welcher z. B. bei Medway gefunden wird, ist gemischt mit 5 bis 6 p. c. schwefelsaurem Kalk, was den Einfluss hat, den Kalk vom Löschen abzuhalten, wenn Wasser hinzugefügt wird.

Bodmer's Process der Anfertigung künstlicher Steine besteht hauptsächlich in der Anwendung automatischer Mess-, Transport- u. Misch-Apparate, durch welche die genau gemessenen Materialien zubereitet und vereinigt werden. Sowohl der Kalk als der schwefelsaure Kalk wird in Form von Pulver angewendet. Angenommen, dass zwei Sorten Kalk ausser dem Sulphat angewendet werden, wird jede von diesen Substanzen in einen separaten Trichter gethan, aus welchem sie in den Mischungs-Apparat rieseln. Der Ausfluss und die Geschwindigkeit, womit dieses geschieht, ist so arrangirt, dass z. B. 50 p. c. von der einen Sorte Kalk sich mit 20 p. c. der anderen Sorte mischen und dass 5 p. c. Sulphat gleichzeitig im richtigen Verhältniss gegeneinander einlaufen.

Diese 3 Materialien rieseln in den Trocken-Mischapparat, in welchem eine ganz vollkommene Verbindung aller Theile eintritt. Nach dem Auslassen aus diesem Apparat passirt die Masse ein Paar Walzen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen und die alle einzelnen Theile miteinander zusammenkneten. Der Sand oder die zerkleinte Schlacke ist in einem ähnlich construirten Apparat eingefüllt, aus welchem sich die Masse auf ein endloses Gummi-Riemen-Band in gleichförmigster Art ausbreitet.

Die Verhältnisse des Sandes oder der Schlacke zum Kalk sind vorzüglich von der Qualität des letzteren abhängig und bestehen gewöhnlich aus 5 bis 8 Pfd. Sand oder Schlacke auf 1 Pfund von der Kalkmischung. Die Kalkmischung rieselt von den Walzen auf die sich bewegende Schicht von Sand und Schlacke (welche nach Erforderniss durch einen Bewässerungs-Apparat befeuchtet wird), und die verschiedenen Ingredienzien gehen nun in eine Mischungs-Trommel über und von da schliesslich zu einem Meng-Apparat. Aus letzterem wird die vollendete Mischung auf einem Band zur Presse übergeführt.

Es finden drei Methoden der Mischung Statt:

a) Trockene Mischung. Bei diesem Process wird nur so viel Wasser hinzugefügt, als zu einer ganz vollständigen Mengung von Sand und Kalk erforderlich ist, so dass beim nachherigen Pressen keine Feuchtigkeit wieder entfernt wird; aber jedes Korn von Sand oder Schlacke muss eine Einhüllung von Kalk haben.

b) Halbfeuchte Mischung. Zu diesem Process wird ein Ueberschuss von Wasser hinzugefügt; die Masse bleibt so lange liegen, bis der Ueberschuss von Wasser wieder absorbirt ist, — und bevor die Masse ganz fest geworden, wird sie in die Presse eingegeben. Die Umhüllung jedes Theilchen Sandes oder Schlacke mit Kalk geschieht in diesem Falle sicherer und vollständiger und gewährt daher dieser Process unter gewissen Bedingungen einige Vortheile dem vorhergehenden gegenüber. Die trockene Mischung ist dagegen zusagender bei der Arbeit und giebt doch auch ganz genügende Resultate.

c) Nasse Mischung. Bei dieser wird noch mehr Wasser hinzugegeben, auch wird die Masse einfach in die Formen gefüllt oder als Mörtel verbraucht. Man lässt sie erhärten, ohne Pressung anzuwenden. Wenn anstatt der Mischung Kalk-Cement angewendet wird, um den Erhärtungsprocess zu beschleunigen, so ist diese Methode besonders bei Darstellung grosser Blöcke vorzuziehen. (Schluss folgt.)

Darstellung von Heizgas in den Kohlengruben und den Städten, von C. W. Siemens. In einem Vortrage „über Brennstoff", welchen Vf. am 30. Sept. 1873 in Bradford vor der British Association mit besonderer Berücksichtigung der arbeitenden Classen hielt, und welcher jetzt auch in einer deutschen Ausgabe gedruckt vorliegt, bemerkte derselbe bei der Besprechung der Gasgeneratoren Folgendes: „Einer meiner Lieblingspläne, zu dessen praktischer Ausführung ich noch nicht gelangt bin, besteht darin, diese Gaserzeuger auf dem Grunde der Kohlengruben zu errichten. Man müsste für einen Gasschacht sorgen, um das Gas an die Oberfläche zu führen; das Aufwinden der Kohlen würde erspart werden und das Gas würde beim Aufsteigen, vermöge der spec. Leichtigkeit, einen solchen Aufwärtsdruck üben, dass es mehrere Meilen weit bis zu den Fabriken oder sonstigen Verbrauchsstätten geführt werden könnte. Dieses Project, weit entfernt, gefährlich zu sein, würde eine sehr sorgfältige Ventilation der Minen sichern. Wir würden dadurch in den Stand gesetzt werden, jene enormen Lager von kleinen Kohlen (welche ungefähr 20 p. c. ausmachen) nutzbar zu machen, die jetzt unbenutzt in den Kohlengruben liegen bleiben.

Ein anderes Zukunftsproject, welches meine Aufmerksamkeit beschäftigt hat, ist die Versorgung der Städte mit Heizgas zu häuslichen und Fabricationszwecken. Im J. 1863 ward unter der Betheiligung der Communalbehörde zu Birmingham eine Gesellschaft gebildet, um eine solche Anlage für diese Stadt zu beschaffen, zum Satze von 6 Pence für 1000 Cubikfuss, aber das für diesen Fall erforderliche Gesetz wurde von dem Comité des Oberhauses verworfen, weil Ihre Herrlichkeiten dafür hielten, dass, wenn dies ein so gutes Project wäre, wie man behauptete, die bestehenden Gasgesellschaften es sicherlich schon zur Ausführung bringen würden. Ich brauche kaum zu sagen, dass die bestehenden Gesellschaften das Project nicht ausgeführt haben, da sie für einen anderen Zweck gebildet sind, und dass die Durchführung des Projectes so unendlich verzögert worden ist. Jedoch ist es neuerlich in Berlin wieder aufgenommen und bereits, wie ich glaube, theilweise zur Ausführung gelangt." (Pol. C.-Bl. 28. 791.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 51. **Chemisches** 23. December 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, von W. Nägeli. — Ueber den atmosphärischen Staub, von G. Tissandier. — Technische Notizen. (Schluss aus vor. Nr.)

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Al. Handl, Ueber die *Ausdehnung der festen Körper mit steigenden Temperaturen.* In dieser Untersuchung wird zunächst der allgemeine Charakter der zwischen je 2 Molekülen als wirksam vorausgesetzten Molecularkräfte erörtert, und gezeigt, dass von einem bestimmten Gleichgewichtsabstande aus, in welchem weder anziehende noch abstossende Molecularwirkungen auftreten würden, die letzteren bei der Annäherung in viel stärkerem Verhältnisse wachsen als die ersteren bei der Entfernung. Daraus wird dann der Schluss gezogen, dass zwei Moleküle, welche unter dem Einflusse dieser Molecularkräfte in Schwingungen gerathen, im Sinne ihrer gegenseitigen Annäherung kleinere Amplituden u. kürzere Schwingungsdauer haben müssen als im Sinne ihrer Entfernung von einander. Die unmittelbare Folge davon ist eine Vergrösserung der mittleren Distanzen der Moleküle, also eine Ausdehnung in der Richtung der Verbindungslinie. Im Zusammenhange damit steht eine neue Auffassung der Gestalt und Grösse der Moleküle: es wird nämlich vorausgesetzt, dass für die Wirkungen nach aussen, also für die sämmtlichen Eigenschaften der Moleküle, nicht jene Gestalt maassgebend sei, welche dieselben im vollkommenen Ruhezustande besitzen würden, sondern dass zur Gestalt der ganze Raum gerechnet werden müsse, in welchem sich ein Mal während einer Schwingungsperiode, die als sehr kurz vorausgesetzt wird, ein Theil des Moleküles befindet. In diesem Sinne ergiebt sich; dass die Moleküle selbst mit steigenden Temperaturen sich vergrössern (wegen der inneren Bewegungen der Atome), dass sie in flüssigen und gasförmigen Körpern kugelförmig sind (wegen der rotirenden Bewegungen), und endlich dass sie mit steigenden Temperaturen in festen Körpern auch die Lage ihres Mittelpunktes verändern müssen (wegen der Schwingungen ihrer Massenmittelpunkte nach dem oben erwähnten Gesetze). (Wien. Akad.-Ber. 1874. 197.)

F. Exner, Ueber den *Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen.* Dass Gase eine Seifenlamelle zu durchdringen im Stande sind, haben schon Draper und Marianini gezeigt (vergl. auch Friedr. Müller, C.-Bl. 1874. 753), ohne jedoch quantitative Bestimmungen anzustellen oder überhaupt auf die Ursachen des Phänomens zurückzugehen. In der vorliegenden Arbeit sind nun quantitative Bestimmungen in dieser Hinsicht angestellt und zwar mit Luft, Leuchtgas, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Dieselben ergaben das Gesetz, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase proportional seien dem Ausdrucke $\frac{C}{\sqrt{\delta}}$, wo C den Absorptionscoëfficienten des Gases für die Flüssigkeit, aus welcher die diffundirte Lamelle besteht, und δ die Dichte des Gases bedeutet. Für die Diffusionsgeschwindigkeiten der untersuchten Gase, die der Luft gleich 1 gesetzt, wurde gefunden: 0,86 Stickstoff, 1,95 Sauerstoff, 2,27 Leuchtgas, 3,77 Wasserstoff, 47,1 Kohlensäure, 165 Schwefelwasserstoff und 46000 Ammoniak. Innerhalb dieser ausserordentlich weiten Grenzen zwischen 0,86 und 46000 stimmen die

Beobachtungen vollkommen mit der Formel $\frac{C}{\sqrt{\delta}}$ überein. Es wurden auch noch Versuche angestellt zur Ermittelung der absoluten Geschwindigkeit der Diffusion. Diese ergaben z. B. für die Diffusion von Wasserstoff in Luft durch eine Seifenlamelle, dass in 1 Minute gleichzeitig 1,88 C.-C. Wasserstoff und 0,50 C.-C. Luft den Quadratcentimeter der Lamelle durchdringen. (Wien. Anz. 1874. 194.)

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, Untersuchungen über die *Volumconstitution fester Körper:* Kaliumdichromat und Trichromat, Normalvolum des Chlors, Isosterismus der Chloride der Metalle der Magnesiumreihe und des Sublimates, Isosterismus der wasserfreien Bromide der Metalle der Magnesiumreihe mit dem Quecksilberbromide, Normalvolum des Broms. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 249.)

A. Mitscherlich, Ueber den *Verbrennungspunkt.* Unter Verbrennungspunkt bezeichnet Vf. die Temperatur, bei der die Verbrennung der Körper in Sauerstoff zuerst deutlich erkennbar auftritt. Auf Schmelzpunkt und Kochpunkt sind die Körper meist nach allen Richtungen hin untersucht. Es ist zu verwundern, dass der Verbrennungspunkt, ferner die Temperaturen, bei denen die Einwirkung der verschiedenen Körper auf einander erfolgt, bei denen die Verbindungen sich von selbst zersetzen (Zersetzungspunkt) u. dgl. m. bis jetzt so wenig die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Dass uns genauere Angaben über den Verbrennungspunkt fehlen, daran sind wohl zwei Vorurtheile schuld. Man hielt den Verbrennungspunkt der Körper meist für so hoch, dass er sich genaueren Beobachtungen entziehen würde und hielt ihn nicht für fest, weil er durch verschiedene Mittel erniedrigt werden konnte, z. B. durch Contactwirkungen wie Platin beim Wasserstoff, der durch dieses Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt und doch einen sehr hohen Verbrennungspunkt hat. Die Beobachtungen zur Feststellung des Verbrennungspunktes machen einige Schwierigkeiten. Wie beim Verdampfen der Flüssigkeiten häufig weit unter dem Kochpunkte Theilchen sich als Gas der überstehenden Luft mittheilen und wie bei steigender Temperatur dies bis zum Kochpunkte immer mehr zunimmt, so fängt bei vielen Körpern die Verbrennung erst langsam an und nimmt zu, bis die Temperatur der Entzündung (Entzündungspunkt) erreicht ist, bei dem dann meist unter Feuererscheinung aller Sauerstoff verzehrt wird. Bei einigen Körpern liegt Verbrennungs- und Entzündungspunkt sehr nahe nebeneinander, oder es fallen beide sogar zusammen.

Aus den angestellten Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Jeder brennbare einfache Körper oder jede brennbare Verbindung, deren Zersetzungspunkt unter dem Verbrennungspunkte liegt, erlaubt die Bestimmung des Verbrennungspunktes. 2. Unter denselben Umständen ist der Verbrennungspunkt stets derselbe und bei festen Körpern unabhängig von der Vertheilung. 3. Dieselben einfachen Körper geben bei verschiedenen Modificationen verschiedene Verbrennungspunkte, wenn dieselben sich durch die hohe Temperatur nicht verändern. 4. Verschiedene Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung können verschiedene Verbrennungspunkte haben. 5. Gehen die Körper Verbindungen ein, so verändert sich der Verbrennungspunkt. 6. Bei einigen Reihen organischer Körper sinkt mit Zunahme des Kohlenstoffes und Wasserstoffes der Verbrennungspunkt, der bei den organischen Körpern durch Entstehung von Kohlensäure und Wasser leicht zu erkennen ist. 7. Der Verbrennungspunkt wird über fester oder loser gebundene Atomgruppen in den organischen Verbindungen Aufschluss geben, da meist nur ein Theil des Wasserstoffes und Kohlenstoffes unter Abscheidung anderer Verbindungen verbrannt wird. Hierdurch ist eine neue Methode zur Darstellung bekannter und noch unbekannter Verbindungen gegeben. 8. Kennt man die Verbrennungspunkte der einzelnen organischen Verbindungen in einem Gemenge, so wird man durch Festhalten immer des niedrigsten Verbrennunpspunktes die Quantität der einzelnen Verbindungen durch die entstandenen Mengen von Kohlensäure und Wasser bestimmen können; man wird also hierdurch die Bestandtheile des Holzes u. anderer derartigen Gemenge zu ermitteln im Stande sein. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 184.)

3. Anorganische Chemie.

M. Wegner, Ueber das *Verhalten des Jods zur arsenigen Säure.* Zinin hatte früher von einer Jodschwefelsäure berichtet, deren Existenz nach den Untersuchungen von Michaelis und Köthe zweifelhaft erscheint. Ebenso weist Vf. nach, dass auch die von Zinin später (C.-Bl. 1873. 610) angegebene Jodarsensäure nicht existirt. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 129.)

R. Böttger, Verfahren, um *Natriummetall* mit silberglänzend bleibender Oberfläche aufzubewahren. Man bringt Natrium in eine Alkohol enthaltende Schale so lange, bis sich eine rein metallische Oberfläche gebildet hat; hierauf schnell in eine zweite Schale mit

chemisch reinem Petroleumäther, endlich aus dieser Schale in eine dritte Schale, welche eine gesättigte Lösung von chemisch reinem Naphtalin in Petroleumäther enthält. In dieser Flüssigkeit hält sich das Natrium unverändert. (Tagebl. der 47. Naturforscher-Vers. etc. 1874. 186.)

R. Böttger. Ueber *Vernickelung*. Vf. macht darauf aufmerksam, dass der galvanische Ueberzug von Nickel nicht die Porosität des Goldüberzuges besitze, deshalb Eisen besser vor Rost schütze als Gold. Um ein Nickelsalz eisenfrei zu erhalten, säuert man die Lösung an, setzt Natriumcarbonat hinzu, bis eine kleine Menge Nickelcarbonat gefällt wird. Kocht man jetzt etwa $^1/_2$ Stunde, so ist die Lösung ganz eisenfrei. Setzt man etwas Rhodankaliumlösung hinzu und überschichtet mit Aether, so zeigt sich dieser, der im anderen Falle tief pfirsichblüthroth erscheint, vollkommen farblos. (Tageblatt d. 47. Naturf.-Versamml. etc. 1874. 186.)

R. Böttger, *Abscheidung von Gold aus goldarmen Bädern*. Man fügt der Flüssigkeit eine stark alkalische Lösung von Zinnoxydulnatron hinzu. Es entsteht beim Kochen ein sammetschwarzer Niederschlag, welcher Gold und Zinn enthält. Dieser Niederschlag wird ausgewaschen, in der möglichst geringen Menge von Königswasser gelöst und aus dieser Lösung das Gold durch Natronweinstein metallisch gefällt. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 186.)

Wöhler, Ueber ein *Palladiumsalz*. Eine Lösung von Palladiumchlorür wird bei dem Vermischen mit schwefliger Säure hellgelb. Mischt man dann allmälig Natronhydrat hinzu, so entsteht ein voluminöser, fast weisser Niederschlag, der sich nach u. nach vermehrt und krystallinisch wird. Er ist in einem Ueberschusse sowohl von schwefliger Säure als von Natron löslich. Diese Substanz ist ein Doppelsalz von schwefligsaurem Palladiumoxydul und schwefligs. Natron. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es ein blassgelbes krystallinisches Pulver. Beim Erwärmen wird es erst gelb, dann zersetzt es sich u. wird schwarz. Von siedendem Wasser wird es aufgelöst, aber dabei zersetzt, denn aus der gelben Lösung scheidet es sich beim Erkalten nicht wieder ab. **Frerichs** hat das Salz analysirt. Es ergab sich für seine Zusammensetzung die Formel $PdOSO_2 + 3NaOSO_2 + 2aq$; es ist also wie das entsprechende Platinsalz zusammengesetzt. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 199.)

4. Organische Chemie.

Ch. E. Groves, Ueber die Darstellung von *Aethylchlorür* u. seinen Homologen. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 372; C.-Bl. 1874. 564.)

E. Bourgoin, Ueber die *Isomerie des Acetylenperbromids* und des *Tetrabromäthylenhydrürs*. Drei Körper giebt es, deren Zusammensetzung der Formel $C_4H_2Br_4$ entspricht. 1. Das Acetylenperbromid, welches durch Einwirkung von Brom auf Acetylen entsteht, 2. das Dibromäthylenbromur, welches durch directe Einwirkung von Brom auf Dibromäthylen erhalten wird, und 3. der Bromkohlenstoff, den Vf. durch Einwirkung von Brom auf Dibrombernsteinsäure erhielt und dem er den Namen Tetrabromäthylenhydrür gegeben hat. Die beiden ersten Verbindungen werden als bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Körper beschrieben und als identisch betrachtet. Sie müssten hiernach mit dem dritten, welcher fest und krystallinisch ist, isomer sein. Um diese Isomerie nachzuweisen, hat Vf. die erste und dritte Verbindung in grösseren Mengen dargestellt und miteinander verglichen.

Tetrabromäthylenhydrür. Wenn man bei 170° Brom auf Dibrombernsteinsäure bei Gegenwart von Wasser einwirken lässt, so erhält man ein Product, welches lange Zeit flüssig bleibt; dies aber rührt nur von der Gegenwart einer geringen Menge zufälliger Beimischungen her. Denn nach längerem Stehen tritt immer Krystallisation ein. Man erhält den Körper sogleich in krystallinischer Gestalt, wenn man ihn in Aetheralkohol löst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Wenn man übrigens zur Darstellung dieses Hydrüres eine niedrigere Temperatur, z. B. 125°, anwendet, so vermehrt man die Entstehung dieser secundären Producte und die Verbindung erstarrt sogleich bei gewöhnlicher Temperatur. Das Tetrabromäthylenhydrür krystallisirt in prächtigen Nadeln, welche mehrere Centimeter lang werden können; es schmilzt bei 54,5° und erstarrt bei einer nur wenig niedrigeren Temperatur. Auf 150° erhitzt färbt es sich schwach und destillirt bei 206° unter theilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, auch löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Besonders schön krystallisirt es aus einem Gemenge von Alkohol und Aether.

Acetylenperbromid. Dieses wurde durch Einleiten von Acetylengas in Brom, welches sich unter einer Schicht Wasser befand, bei etwa 50° erhalten. Das so erhaltene flüssige Bromid, von dem überschüssigen Brom durch Waschen mit verdünnter Kalilauge getrennt, zeigt die von Reboul angegebenen Eigenschaften. Wenn man es mit einigen Krystallen von Tetrabromäthylenhydrür mischt, so lösen sich jene einfach auf, ohne die Masse zum Krystallisiren zu bringen; dies findet selbst noch bei Temperaturen unterhalb 0° statt. Um zu sehen, ob etwa ein anderes Product entstehen würde, liess Vf. das Acetylen auf dampfförmiges Brom einwirken, wobei eine energische Reaction unter starker Wärmeentwicklung

eintritt. Man erhält ein Product, welches nach der Reinigung ein Gemenge folgender Substanzen ist: 1. Acetylenperbromid als Hauptproduct, 2. ein neuer Körper, welcher durch die Einwirkung von Brom auf den vorhergehenden entsteht, 3. eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz, welche sich abscheidet, wenn man das Gemenge bis auf —20° abkühlt. Letztere schmilzt zwischen 150 und 160°. Sie ist also von dem Tetrabromäthylenhydrür verschieden. Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Acetylenperbromid isomer mit dem Tetrabromäthylenhydrür ist. (C. r. **79**. 953.)

A. Buttlerow, Ueber die *Verbindungen der Zusammensetzung* $C_7H_4Br.J$. In einer im Journal der russ. chem. Ges. veröffentlichten Abhandlung erklärte sich Lagermark sehr bestimmt für die Annahme mehr als zweier Isomeren der obigen Formel u. nahm für eine von diesen die höher siedende Verbindung Reboul's an, die dargestellt und sogar, wie es scheint, analysirt wurde. Ferner sagt Lagermark: „Es scheint, dass diese drei isomeren Verbindungen nicht alle möglichen Fälle der Isomerie der Formel $C_7H_4Br.J$ einschliessen." Diese Behauptung rief die Versuche Gagarin's hervor (C.-Bl. 1874. 402), die in Buttlerow's Laboratorium ausgeführt wurden. Die krystallinische Substanz wurde als Bromjodäthylen festgestellt, was auch vollständig mit Lagermark's Beobachtungen übereinstimmt. Nur hinsichtlich des Siede- und Schmelzpunktes differiren die Angaben L.'s von denen anderer Forscher. Da nun Simpson's, Gagarin's und Friedel's Angaben so nahe übereinstimmen, so lässt sich annehmen, dass irgend ein Grund der Ungenauigkeit in den Resultaten Lagermark's vorhanden sein muss, obgleich Lagermark in seinem letzten Aufsatze bei seinen früheren Angaben bleibt. Buttlerow bemerkt, dass die Probe, die Gagarin zur Bestimmung der Eigenschaften der Verbindung diente, das Aussehen einer reinen Substanz hatte. Was die flüssige isomere Verbindung mit dem Siedepunkt 142° anbetrifft, so ist auf Grund der Versuche wohl nicht daran zu zweifeln, dass diese Verbindung Bromjodäthyliden ist. Die höher siedende Verbindung Reboul's, an deren isomeren Selbstständigkeit Lagermark Anfangs, wie es scheint, nicht zweifelte, erwies sich nach den Versuchen von Gagarin und Friedel (C.-Bl. 1874. 372) als ein Gemisch von Bromjodäthyliden und Jodäthyliden. Selbst Lagermark hält in der citirten Abhandlung die Natur dieser Verbindung für unbestimmt. Um so weniger geneigt wird L. sein, die Existenz noch einiger Verbindungen der Formel $C_7H_4Br.J$ anzunehmen, bevor seine neuen vollständigen Untersuchungen beendet sein werden. Diese werden ihn wahrscheinlich zu der Ueberzeuguug führen, dass es nicht möglich ist, andere Isomere der Formel $C_7H_4Br.J$ zu erhalten, als diejenigen, die bereits bekannt sind. In Folge der Fortsetzung der Versuche L.'s glaubt Gagarin diese Untersuchungen nicht weiter aufnehmen zu müssen. (Ber. Chem. Ges. **7**. 1456.)

O. Witt, Ueber eine neue Methode zur *Darstellung organischer Cyanüre*. Man weiss, wie unangenehm es ist, Cyankaliumdestillationen in grösserem Maasse auszuführen. Cyankalium ist hygroskopisch und daher schwierig trocken zu erhalten; es ist schwierig zu pulvern und sehr giftig; es enthält Cyansäure, welche ebenfalls beim Schmelzen einwirkt und so das Product verunreinigt; es ist endlich ziemlich theuer. Alle diese Uebelstände umgeht man, wenn man statt des Kaliumcyanürs das billige, nicht hygroskopische, nicht giftige, leicht zu pulvernde und leicht rein erhaltbare, wasserfreie Ferrocyankalium verwendet. Aus eigener Erfahrung kann Vf. bestätigen, dass sowohl für Schmelzungen aromatischer Sulphonsäuren wie auch gepaarter Fettschwefelsäuren dieses Salz sich stets sehr gut eignet. Die Ausbeute an gleich reinem, von Cyansäureäthern freiem Cyanür ist stets bedeutend, die Arbeit glatt und reinlich. Im Laboratorium Kopp's in Zürich ist diese Methode seit einem Jahre allgemein in Anwendung, es sind viele Kilo des Salzes schon zu diesem Zwecke verbraucht worden und die Resultate waren stets ganz vortrefflich. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 181.)

W. Hemilian, Zur *Constitution der Crotonsäuren*. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 322, C.-Bl. 1874. 294.)

A. Werigo und **Tanatar**, Ueber *Fumarsäure und optisch-unwirksame Aepfelsäure aus Glycerinsäure*. Durch Behandlung mit Dichlorpropionsäureäther (aus Glycerinsäure) mit Cyankalium in alkoholischer Lösung und Kochen des Products mit Kalihydrat, bis die Entwickelung von Ammoniak aufhörte, Zersetzung der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure oder Essigsäure und Extraction mittels Aethers erhielt man nach dem Abdunsten des Aethers Krystalle, welche sich als Fumarsäure erwiesen. Aus dem Rückstande von der Aetherextraction konnte optisch-unwirksame Aepfelsäure abgeschieden werden, dagegen wurde keine Spur von Bernsteinsäure (Wichelhaus) gefunden. Die Vff. erklären auf Grund ihrer Versuche, dass die β-Chlorpropionsäure und der β-Chlorpropionsäureäther von Wichelhaus nicht existiren. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 367.)

S. Zuckschwerdt, Ueber die Producte der *Oxydation der Aethylsulphinsäure durch Salpetersäure*. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 308; C.-Bl. 1874. 296.)

G. Goldschmidt, Ueber die Bestandtheile des aus *schwarzem Senfsamen gewonnenen Oeles*. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, alle Bestandtheile dieses Oeles zu isoliren und deren chemische Natur festzustellen. Das Oel besteht aus den Glycerinäthern zweier fester Säuren und einer oder mehrerer flüssiger; die vorliegende Mittheilung handelt von den

ersteren, welche durch fractionirte Fällung der Natronseifen mit Chlorcalcium und Krystallisation der aus den Kalksalzen erhaltenen Säuren getrennt wurden. Nach genau stimmenden Analysen der beiden Säuren selbst sowohl, als einer Reihe ihrer Salze kommen ihnen die Formeln $C_{22}H_{44}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$ zu. Erstere ist identisch mit einer Säure gleicher Zusammensetzung, die bisher ausschliesslich in dem Oele von Moringa oleifera gefunden und von Völker *Behensäure* genannt worden ist; sie hat, wie z. B. die Stearinsäure, die Eigenschaft, sogenannte zweifachsaure Salze zu bilden. Die zweite Säure ist die von Darby im Senföle entdeckte *Erucasäure*; später wurden Säuren von gleicher Zusammensetzung und gleichem Schmelzpunkte auch im Rapsöle und im Traubenkernöle aufgefunden, ihre Identität erschien aber doch fraglich, weil ihr Verhalten von den Forschern, die dieselbe aus verschiedenem Materiale gewonnen hatten, als ein in mehreren Punkten verschiedenes geschildert war. So war es nicht gelungen, die Säure aus Senföl durch salpeterige Säure umzuwandeln, während dies bei den andern sehr leicht sein sollte. Vf. hat gefunden, dass die Erucasäure aus Senföl mit salpetriger Säure ein vollkommen identisches Product liefere, wie die aus Rapsöl und somit auch die Identität dieser beiden Substanzen nachgewiesen. Zum Schlusse wird noch mitgetheilt, dass die Erucasäure bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck und hoher Temperatur Wasserstoff aufnehme und dass dabei eine Säure entstehe, die die procentische Zusammensetzung der Behensäure habe; die neue Saure scheint derselben nur isomer zu sein; ihr Schmelzpunkt ist um 4° höher als der der Behensäure. (Wien. Anz. 1874. 193.)

C. Graebe, Ueber einige *Diphenylbildungen innerhalb des Moleküles:* Verhalten des Methyldiphenylamins gegen Hitze (C.-Bl. 1874. 230); über Diphenylensulphid u. Diphenylendisulphid (231), Diphenylenoxyd (311) und Diphenylenmethan. (Ann. Chem. Pharm. **174.** 177.)

G. Schultz, Ueber *Diphenyl:* Darstellung u. Eigenschaften desselben; Substitutionsproducte desselben; Bromdiphenyl, $C_{12}H_9Br$, Chlordiphenyl, Nitrodiphenyl, $C_{12}H_9.NO_2$, Amidodiphenyl, $C_{12}H_9NH_2$, Diphenylcarbonsäure (Paraphenylbenzoësäure), $C_{12}H_9COOH$; Dibromdiphenyl, $C_{12}H_8Br_2$, Bromnitrodiphenyl, $C_{12}H_8BrNO_2$, Dinitrodiphenyl, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, Amidonitrodiphenyl, $C_{12}H_8(NH_2)NO_2$, Isodinitrodiphenyl, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, Isoamidonitrodiphenyl, $C_{12}H_8NO_2NH_2$, Diamidodiphenyl (Benzidin), $C_{12}H_8(NH_2)_2$. Nebenproducte bei der Darstellung des Diphenyls: Nach der Fittig'schen Methode ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18}H_{12}$; nach der Berthelot'schen Methode Diphenylbenzol, $C_{18}H_{14}$, Isodiphenylbenzol, $C_{18}H_{14}$. Das nach Berthlot's Angaben hierbei entstehende Benzerythen fand Vf. grössten Theils aus Diphenylbenzol bestehend. B's. Angabe, dass sich Chrysen unter den Producten finde, wurde nicht bestätigt. (Ann. Chem. Pharm. **174.** 201.)

H. Goldenberg, Ueber die Einwirkung *nascirenden Wasserstoffes auf Benzoin.* Ann. Chem. Pharm. **174.** 332; C.-Bl. 1874. 279.)

L. Barth und **C. Senhofer**, Ueber die *Constitution der Dioxybenzoësäure*, C.-Bl. 1874. 566. (Ann. Chem. Pharm. **174.** 235.)

Rud. Fittig, Ueber die *Umwandlung der Benzoldisulphosäure in Terephtalsäure.* Vf. berichtigt eine Angabe von Barth und Senhofer (vergl. 1874. 566, sowie die oben citirte ausführl. Abhandlung), nach welcher aus dem von Garrick (durch Einwirkung von Cyankalium auf dioxybenzoës. Kalium) erhaltenen Dicyanbenzol nicht, wie Garrick angegeben, Terephtalsäure, sondern Isophtalsäure, entstehen soll. Er hat die Versuche wiederholt u. gefunden, dass in der That nur reine Terephtalsäure erhalten wird. (Ann. Chem. Pharm. **174.** 122.)

H. Salkowski, Beiträge zur Kenntniss der *Ammoniakderivate des Benzols.* 1. *Trinitroverbindungen:* Pikrinsäureäther, Trinitroanilin; 2. *Dinitroverbindungen*: Dinitroanisol, Dinitroanilin; 3. *Mononitroverbindungen.* (Ann. Chem. Pharm. **174.** 257.)

R. Biedermann und **Ledoux**, Ueber die *Ersetzbarkeit der Amidogruppe durch Hydroxyl in Nitraminen.* Man hat in neuerer Zeit öfters von einer Reaction Gebrauch gemacht, nach welcher durch Kochen mit concentrirter Natronlauge in Nitroaminen die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. Aus Nitroanaphtylamin, welches durch Nitriren von Acetnaphtalid gebildet war, wurde Nitronaphtal, aus Nitrobromnaphtylamin wurde Nitrobromnaphtol dargestellt. Paul Wagner hat Nitrophenol aus Nitroacetanilid, Nitrokresol und Dinitrokresol aus dem Nitro-; beziehungsweise Dinitroacetoluidid dargestellt. Aus den Arbeiten Wagner's, die sich auch auf das Nitronaphtylamin aus Dinitronaphtalin, sowie auf das Nitranilin aus Ditrobenzol erstreckten, geht hervor, dass Hydroxyl nur dann Amidogruppen zu ersetzen vermag, wenn die letzteren schon vor der Nitrirung im Molekül enthalten waren. Es erschien angezeigt, diese Reaction auch auf nitrirte Diamine auszudehnen. Das α Phenylendiamin hat Barbaglia in dieser Richtung untersucht (C.-Bl. 1874. 677) und seine Resultate in dem neuesten Heft der Berichte der Deutsch. Chem. Ges. veröffentlicht. Er hat ein *Diacetphenylendiamin* durch Kochen von α-Phenylendiamin mit Eisessig erhalten. Dieser Körper bildet kleine harte Prismen vem Schmelzpunkt 191°. Beim Nitriren lieferte derselbe *Mononitrodiacetphenylendiamin*, hellgelbe feine Nadeln vom Schmelzpunkt 246°. Bei Behandlung dieses Körpers mit Natriumhydroxyd entwickelt sich schon bei gewöhn-

licher Temperatur Ammoniak, und man erhält zunächst schöne gelbrothgefärbte Prismen von *Nitrophenylendiamin*, welche bei 161° schmelzen; ausserdem sodann die Lösung des Natriumsalzes von *Nitroamidophenol*. Letzterer Körper ist daraus durch Fällung mit Salzsäure zu erhalten; er bildet nach passender Reinigung gelbrothe Blätter, welche bei 134° schmelzen.

Vf. hat durch Reduction von Nitranilin aus Acetanilid β-Phenylendiamin dargestellt und diesen Körper auf obige Reaction untersucht. Man reducirt mit Zinn- und Salzsäure Da das Phenylendiamin, wenn man es nach Entfernung des Zinns aus der salzsauren Lösung durch Alkali fällt, in leicht veränderlicher zersetzbarer Form erhalten wird, so ist es zweckmässig, dasselbe in der Weise darzustellen, dass man das trockene chlorwasserstoffsaure Salz mit trocknem Natriumcarbonat mischt und das Gemisch der trocknen Destillation unterwirft. Man bekommt so das Phenylendiamin in theoretischer Menge und ganz rein vom Schmelzpunkt 147°. Wird es längere Zeit hindurch mit Eisessig gekocht, so entsteht eine krystallisirte Substanz: das *Diacetophenylendiamin*. Dasselbe krystallisirt in kleinen, ausserordentlich scharf ausgebildeten quadratischen Octaëdern, welche erst bei einer Temperatur, die über 295° liegt, schmelzen. Die harten Krystalle sind in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Eisessigs nur sehr schwer löslich. Wenn das Diacetophenylendiamin in Eisessig gelöst wird und diese Lösung mit rauchender Salpetersäure, welche ebenfalls in Essigsäure gelöst ist, nitrirt wird, so findet eine heftige Reaction unter starker Erwärmung statt. Es entsteht dabei hauptsächlich *Dinitrodiacetophenylendiamin*. Dasselbe ist ein gelber Körper, welcher unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Essigsäure ist. Es schmilzt bei 258°. Wenige Grade höher zersetzt es sich. Beim Behandeln mit Natronlauge, mit alkoholischem Kali, mit Barytwasser entwickelt sich alsbald Ammoniak und es bilden sich schliesslich braune Producte. Die Acetylgruppen sind aber in glatter Weise zu entfernen, wenn man den Körper mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre bei 150° erhitzt. Man bekommt so einen schön rothen in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 294° schmilzt. Dieser Körper ist *Dinitrophenylendiamin*. Derselbe ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol, schwer löslich in Aether. Er bildet mit Säuren Salze, in welchen auf ein Molekül Nitrobase nicht zwei, sondern nur ein Molekül Säure enthalten ist; am besten krystallisirt das schwefelsaure Salz. Die Platindoppelverbindung hat die Formel: $[C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)_2HCl]_2PtCl_4$. Andererseits ist die Base in Folge der Gegenwart zweier Nitrogruppen auch in kalter Natronlauge löslich. Beim Kochen damit tritt alsbald Ammoniak-Entwickelung ein. Wenn diese nachgelassen hat, kann man aus der dunkelrothen Flüssigkeit mit Salzsäure keinen festen Körper fällen. Die Lösung färbte sich gelb. Wenn man zur Trockne abdampft, so kann man mittelst absoluten Alkohols von dem Kochsalz einen gelben Körper trennen. Derselbe ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Es war nicht möglich, ihn in deutlichen Krystallen zu erhalten. Auch war der Schmelzpunkt nicht genau bestimmbar, da der Körper bei hoher Temperatur sich schwärzt und schliesslich unter geliuder Explosion sich zersetzt. Mit den meisten Metalloxyden bildet er leicht lösliche dunkelrothe Salze, die auch nicht gut krystallisirt zu bekommen sind Selbst das Silbersalz ist etwas löslich in Wasser und schwärzt sich am Lichte. Beim Erhitzen explodiren die Salze heftig. Aus der Analyse des Barium- und Silbersalzes geht hervor, dass der Körper Dinitrodioxybenzol ist. Ein Körper von dieser Zusammensetzung ist bekannt, und zwar ein Dinitrohydrochinon, welches beim Kochen des Dinitroarbutins mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Das vorhin erwähnte Dinitrodioxybenzol stimmt mit diesem in seinen Eigenschaften nicht überein. Das letztere ist in kaltem Wasser wenig löslich, und seine Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt. Da das β-Phenylendiamin nach neueren Untersuchungen Paradiamidobenzol (1 : 4) ist, so kann es kein Hydrochinon liefern. Selbst wenn es ein Metadiamidobenzol (1 : 3) ist, so braucht nicht das schon bekannte Dinitrohydrochinon zu entstehen, da drei isomere Dinitroabkömmlinge des Hydrochinons denkbar sind. Wenn das Diacetphenylendiamin in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure, welche mit sehr viel Essigsäure vermischt ist, und unter beständiger Abkühlung nitrirt wird, so scheiden sich nach dem Verdünnen mit Wasser oft lange goldgelbe, seideglänzende Nadeln ab. Mehr erhält man davon, wenn man die Säure abstumpft und etwas eindampft. Diese gelben Nadeln sind die *Mononitroverbindung* des Diacetphenylendiamins. Ueberlässt man aber die Lösung, selbst nach Zusatz von sehr viel Wasser, einige Zeit sich selbst, so wird der Nitrokörper unter Erwärmung und Kohlensäure-Entwickelung weiter zersetzt. Dieses *Mononitrodiacetphenylendiamin* schmilzt bei 184°. Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak bei 250 bis 300° verliert es die Acetgruppen nicht. Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge werden dieselben leicht herausgenommen. Man erhält so *Mononitrophenylendiamin* in dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Dasselbe löst sich in Wasser und in Alkohol; in Alkalien ist es nicht mehr löslich, wie es bei dem Dinitroproducte der Fall ist. Es löst sich dagegen mit grosser Leichtigkeit in Säuren, mit welchen es einsäurige Salze bildet. Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und so leicht zersetzbar, dass es sich durch Abdampfen nicht in festem Zustande gewinnen lässt. In dieser Beziehung ist also das Mononitrophenylendiamin dem β-Phenylendiamin ähnlicher als dem Dinitrophenylendiamin. Es stimmt in

seinen Eigenschaften mit dem von Gottlieb durch Kochen von Dinitroanilin mit überschüssigem Schwefelammonium erhaltenen Nitrophenylendiamin überein. Zum Vergleich wurde auch letzteres dargestellt und der Schmelzpunkt sowohl des Gottlieb'schen Körpers, der bislang nicht angegeben ist, als auch der vom Vf. erhaltenen Base zu 195° gefunden. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich reichlich Ammoniak. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Salzsäure eine dunkle Masse gefällt, die sich in Alkali wiederum mit dunkelrother Farbe löste, aus der aber in keiner Weise ein analysirbares Product erhalten werden konnte. Es ist also hier noch nicht gelungen, eine dem Barbaglia'schen Nitroamidophenol entsprechende Verbindung, resp. ein Nitroamidophenol entsprechende Verbindung. resp. ein Nitrodioxybenzol zu isoliren. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 182.)

F. Fittica, Ueber isomere *Nitrotoluylsäuren*, *Azotoluylsäuren* und eine zweite *Cymolsulphosäure*. Von Mononitrotoluylsäuren, welche Methyl und Carboxyl in der 1:4 Stellung enthalten, sind der Benzoltheorie nach nur zwei Isomere denkbar. Die eine von diesen ist längst bekannt, sie entsteht bei der Oxydation des Cymols mit rauchender siedender Salpetersäure; sie schmilzt bei 190°. Eine zweite Säure derselben Zusammensetzung ist die von Landolph durch Oxydation des α-Nitrocymols erhaltene β-Nitrotoluylsäure. Neben anderem unterscheidet sie sich von der α-Säure dadurch, dass sie ohne vorher zu schmelzen sublimirt werden kann. Entspricht nun dem α-Nitrocymol die β-Nitrotoluylsäure, so muss der Theorie zu Folge dem β-Nitrocymol, welches von dem Vf. früher in den Annalen der Chemie ausführlich beschrieben worden, die α-Nitrotoluylsäure entsprechen; d. h. es müsste bei der Oxydation des β-Nitrocymols die α-Nitrotoluylsäure gebildet werden. Dies ist aber nach den Untersuchungen des Vfs. nicht der Fall, es wird bei der Oxydation das β-Nitrocymol in eine γ-Nitrotoluylsäure übergeführt, die mit der Landolph'schen Säure grosse Aehnlichkeit besitzt, sich jedoch von derselben merklich unterscheidet. Diese Thatsache hat den Vf. veranlasst, eine eingehendere Untersuchung der β- und γ-Nitrotoluylsäuren vorzunehmen und es wurde die Ueberführung in Azosäuren für zweckmässig befunden. Von diesen zeigte die der β-Säure entsprechende einen Schmelzpunkt bei 182—184°, die der γ-Säure entsprechende aber konnte ohne vorher zu schmelzen sublimirt werden. Die Isomerie der beiden Nitrosäuren war hierdurch erwiesen. Der Vf. führt für die γ-Nitrotoluylsäure eine Formel aus, welche den Gedanken, es könnten das β-Nitrocymol wie die γ-Nitrotoluylsäure Doppelmoleküle sein, verificirt. Er hat auch die α-Nitrotoluylsäure in die Azosäure verwandelt und dabei merkwürdiger Weise gefunden, dass diese mit der Azosäure aus β-Nitrotoluylsäure identisch ist. Dieser gleichfalls mit der Theorie unvereinbaren Thatsache wurde durch eigene Formeln Erklärung zu geben versucht. Endlich beschreibt der Vf. eine von der bis jetzt bekannten verschiedene Cymolsulphosäure. Diese entsteht bei der Behandlung von β-Nitrocymol mit Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen unter Austritt der Nitrogruppe. Sie schmilzt bei 177° ohne Zersetzung und ist deshalb beständiger, als die durch Behandlung von Cymol mit Schwefelsäure entstehende Substanz der gleichen Zusammensetzung. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 122.)

Eug. Demole, Zur Frage der *Umlagerungen in der aromatischen Reihe*. Vf. hat eine Prüfung der von Lautemann (Ann. Chem. Pharm. **120.** 313) herrührenden und seither noch nicht wieder untersuchten Angabe unternommen, dass die *Oxysalicylsäure*, wie man dies früher fälschlich von der Protokatechusäure behauptete, bei der Destillation Hydrochinon und Brenzkatechin liefere. Die Versuche ergaben ein dem Vf. selbst im höchsten Grade überraschendes und unerwartetes Resultat. Erst nachdem er dasselbe mit aller möglichen Vorsicht oftmals bestätigt, so dass es ihm unmöglich war, noch an der Richtigkeit desselben zu zweifeln, entschliesst er sich, seine Versuche zu veröffentlichen. Dieselben ergaben: Die Oxysalicylsäure Lautemann's ist ein Gemisch von Protokatechusäure und der (zuerst von Liechti rein erhaltenen) Oxysalicylsäure. Die Bildung von viel Brenzcatechin neben Hydrochinon in Lautemann's Versuche ist also aufgeklärt. Nichtsdestoweniger giebt vollkommen reine, absolut von Protokatechusäure befreite Oxysalicylsäure bei der Destillation je nach den Bedingungen entweder nur Hydrochinon, oder ein Gemenge desselben mit wechselnden, aber immer im Verhältnisse zum Hydrochinon kleinen Mengen von Brenzkatechin. (Ber. Chem. Ges. **7.** 1436.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Maschke, Ueber *Hämatoxylin*. Verdünnte Hämatoxylinlösung färbt sich bei ammoniakfreier Atmosphäre durch Kochen in einer Platinschale nur bräunlich oder bräunlichgelb; beim Kochen in einem Reagensgläschen tritt aber in wenigen Secunden Purpurröthe ein; man bemerkt dabei leicht, dass diese Reaction schon weit unter 100° C. beginnt. Dieselbe Farbenerscheinung zeigt nun bekanntlich Hämatoxylin bei Gegenwart von Alkalien und Sauerstoff, demnach sei offenbar, dass das erhitzte Wasser die Glaswandung zersetzt und Alkalien gelöst habe. Der vorliegende Versuch eignet sich ganz vortrefflich zu einem *Vorlesungsversuche*. Vf. theilt ferner mit, dass er auf Grund der grossen Empfindlichkeit des Hämatoxylins gegen Alkalien (während das Verhalten desselben gegen Säuren ein ganz

anderes sei) Versuche über seine Anwendung in der Acidimetrie angestellt habe. Die Resultate wären befriedigend. Ein besonderer Vorzug des Hämatoxylins läge aber darin, dass mit seiner Beihülfe nicht flüchtige Säuren durch doppelt kohlensaure Alkalien titrirt werden könnten. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 185.)

Edlefsen, Ueber das *Vorkommen und den Ursprung des Indicans im Harne*. Vf. theilt als weiteren Beweis für die wahrscheinliche Abstammung des Indicans vom Indol die Thatsache mit, dass sich aus dem Pferdeharne nach Emmerling durch Behandeln mit Salzsäure in der Kälte ein ungefähr chocoladebrauner Farbstoff (vielleicht eine noch unreine Substanz) darstellen lässt, den Emmerling vorläufig glaubt als Indigbraun bezeichnen zu dürfen, und aus welchem es mit Leichtigkeit gelingt, durch Erhitzen mit Natronkalk wieder Indol zu gewinnen, letzteres erkennbar an seinem charakteristischen Geruche und an der Röthung eines mit HCl befeuchteten Fichtenspanes. Vf. hat denselben braunen Farbstoff aus einem indicanreichen menschlichen Harne durch Behandlung mit Salzsäure in der Wärme erhalten und auf dieselbe Weise Indol daraus gewonnen und nachgewiesen. In Bezug auf die Jaffé'sche Methode theilt Vf. mit, dass er die Beobachtung von Jaffé, wonach eine bedeutend vermehrte Indicanausscheidung bei einer Verlegung oder Verschliessung des Dünndarmes constant zu Stande komme, durchaus bestätigen könne. Er hat 5 Fälle dieser Art in den letzten $1^1/_2$ Jahren beobachtet und in jedem von ihnen, so lange der Verschluss dauerte, eine enorm vermehrte Indicanausscheidung constatirt. Nähere Mittheilungen über einzelne Besonderheiten behält er sich vor. Ebenso wie Jaffé hat Vf. gefunden, dass einfache Aufhebung der Kothbewegung im Dickdarme (langwierige Verstopfung, Kothtumoren etc.) keine Vermehrung der Indicanausscheidung zu Wege bringt. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 213.)

Ebstein und **J. Müller**, Ueber das Vorkommen von *Brenzkatechin im Harn eines Kindes*. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 214.)

O. Hesse, Einige Bemerkungen über die javanische *Calisaya* und über das *Cinchinin*. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 337.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Krause, Ueber ein *neues Mineral* von Stassfurt. Dieses Mineral kommt unmittelbar unter dem Hangenden vor, also über der Carnallitregion. Es zeigt sich in langen Adern von einer ungefähren Stärke von 2—3 Decimtr. und ist in grösserer Menge bis jetzt noch nicht gefunden worden. Es ist von grauer Farbe, krystallinisch u. ähnelt sehr dem grauen Kainit. Der Bruch ist splitterig. Unter dem Mikroskope erblickt man beim Bruche dicht neben einander gelagerte quadratische Schuppen. An der Luft verwittert das Mineral nach längerer Zeit, unter dem Exsiccator über Chlorcalcium tritt die Verwitterung schon nach 24 Stunden theilweise ein; nach einigen Tagen ist sie vollständig. Es wird zunächst die Oberfläche weiss und erhält ein Ansehen, wie es der Kieserit hat, jedoch mit dem Unterschiede, dass dieser krystallinisch körnig ist, jenes Mineral aber amorph wird. Die Analysen haben ergeben, dass das Mineral als Bittersalz zu betrachten ist. Es wurde etwas weniger Krystallwasser gefunden, als der Formel $MgSO_4 + 7H_2O$ entspricht (statt 51,21 p. c. nur 49,36 p. c.) Man ist daher zu der Annahme berechtigt, dass in dem Minerale noch geringe Mengen verschieden gewässerte Magnesiumsulphats vorhanden sind. Die chemische Formel wäre dann $MgSO_4 + 7H_2O$ (+ $x MgSO_4 + x$ aq). (Arch. Pharm. [3] **5**. 423.)

G. Tschermak, Ueber den *Ludwigit*, ein neues Mineral aus dem Banate. Dieses zu Ehren Ernst Ludwig's benannte Mineral ist feinfaserig und zwar im Allgemeinen parallel faserig; daher die frischen Stücke einen seidenartigen Glanz zeigen. Die Farbe ist bei der einen Abänderung schwarzgrün, während die zweite Abänderung fast ganz schwarz mit einem Stiche ins Violette erscheint. Das Mineral ist sehr zähe; schwer zersprengbar; die Fasern lösen sich nur sehr schwierig von einander. Die langfaserigen Partikeln haben zuweilen 8 Cmtr. Faserlänge, gewöhnlich aber ist der Ludwigit kurzfaserig und die Richtung der Fasern ändert sich in kurzen Strecken. Härte ungefähr 5, spec. Gew. 3,907 bis 3,951, die dunkle Varietät 4,016; Strich schwarzgrün; wird beim Erhitzen an der Luft roth. Die Analyse, von **Ludwig** ausgeführt, ergab, dass man im Minerale als nähere Bestandtheile borsaure Magnesia von der Form $2MgO.B_2O_3$ und eine Eisenverbindung $2FeO.Fe_2O_3$ annehmen kann. (Ann. Chem. Pharm. **174**. 112.)

G. Tschermak, Ueber das *Krystallgefüge des Meteoreisens*. Vf. zeigt, dass das Meteoreisen, welches den einfachsten Bau darbietet, wie das von Braunau, oberflächlich betrachtet, sich wie ein einziges Krystallindividuum verhält, weil der ganze Block nur nach drei auf einander senkrechten Flächen spaltbar erscheint; dass aber die genauere Untersuchung eine Menge feiner Lamellen erkennen lässt, welche sich zu jenem Individuum in Zwillingsstellung befinden. Beim Anätzen einer polirten Fläche treten an der Stelle jener Lamellen feine vertiefte Linien auf, die auf jeder Hexaëderfläche 6, auf jeder Octaëderfläche 9 verschiedenen Richtungen folgen. Das Gesetz der Zwillingsbildung, welches schon früher von J. G. Neumann angenommen, dessen Statthaben jedoch von G. Rose bezweifelt wurde,

lautet dahin, dass die Normalen der Octaëderflächen die Zwillingsaxen sind und dass demnach dem Hauptindividuum, welchem die grossen Spaltflächen angehören, vier Individuen in Zwillingsstellung beigesellt sind, die in der Gestalt feiner Lamellen auftreten. Die gleiche Spaltbarkeit und dieselbe Einfügung von Lamellen, wie sie das Braunauer Eisen zeigt, wurden auch an dem krystallinischen künstlichen Eisen wahrgenommen. Die Bildung des Krystallgefüges erklärt der Vf. daraus, dass er annimmt, das Eisen bilde in derselben Weise wie viele in gestrickten Formen auftretende tesserale Minerale bei der Krystallisation Anfangs dünne Wände parallel den Flächen des Würfels. Träte beim Fortwachsen keine fernere Erscheinung ein, so würde durch beständiges paralleles Ansetzen solcher Wände zuletzt ein solides Individuum gebildet werden. Wenn hingegen beim Fortwachsen sich auch Theilchen in der Zwillingsstellung ansetzen, so werden diese gleichfalls Wände ansetzen, welche gegen die ursprünglichen geneigte Lagen behaupten und Lamellen bilden, die dem Hauptindividuum in solcher Weise eingefügt sein werden, wie sie die Beobachtung ergiebt. (Wien. Anz. 1874. 205.)

G. Tschermak, Ueber die Trümmerstructur der *Meteoriten von Orvinio* und von *Chantonnay*. Der Meteoritenfall bei Orvinio in der römischen Provinz, welcher am 31. August 1872 erfolgte, ergab mehrere Steine, welche aus zwei verschiedenen Massen zusammengesetzt erscheinen, nämlich aus licht gefärbten Bruchstücken, die sich in ihrer Zusammensetzung von den gewöhnlichsten Meteorsteinen, den Chondriten, nicht unterscheiden, und aus einer schwarzen dichten Bindemasse, welche Kennzeichen erlittener Schmelzung und deutliche Merkmale des Geflossenseins erkennen lässt. Die lichten darin eingeschlossenen Bruchstücke sind an der Rinde wie gefrittet, kleine davon abgetrennte Theile erscheinen zum Theil in der Grundmasse aufgelöst. Das Ansehen der Breccie entspricht vollkommen dem, was wir an eruptiven Gesteinen unserer Erde häufig beobachten. Die chemische Untersuchung ergab für die Bruchstücke fast dieselbe Zusammensetzung wie für die Bindemasse. Das Volumgewicht beider ist wenig verschieden, das der Bindemasse kleiner. Beide bestehen wesentlich aus Bronzit, Olivin, Nickeleisen und Magnetkies. Die beiden letzteren Gemengtheile erscheinen in der schwarzen Bindemasse umgeschmolzen, weniger die beiden anderen. Dieselbe Structur, welche an dem Meteoriten von Orvinio beobachtet wird, zeigt auch der schon länger bekannte Stein von Chantonnay. Die an beiden Meteoriten gewonnenen Erfahrungen liefern auch für andere eruptive Bildungen an manchen Meteoriten eine befriedigende Deutung. Die Resultate, welche diese vergleichenden Untersuchungen ergaben, wird der Autor später mittheilen. (Wien. Anz. 1874. 206.)

Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe,

von

W. Nägeli.

In einer unter diesem Titel erschienenen Abhandlung (Leipzig, bei Engelmann) hat der Vf. darzulegen gesucht, dass die Stärke, wie wir sie in den Stärkekörnern haben, aus einer Reihe von Modificationen bestehe, und dass sie durch eine weitere Reihe solcher Modificationen oder chemischer Verbindungen schliesslich in eine mit Jod sich gelb färbende Dextrinart übergeführt werden könne, welche endlich sich in Zucker verwandelt oder in zwei Zuckerarten spaltet. Er giebt hier einen Umriss der hauptsächlichsten Thatsachen und der Schlüsse, welche sich aus diesen Thatsachen zu ergeben scheinen, indem er, was die nähere Ausführung und Begründung und namentlich die Besprechung der Literatur betrifft, auf die ausführl. Abhandl. verweist.

Wenn man Stärkemehl mit verschiedenen Agentien, insbesondere mit nicht allzu concentrirten mineralischen Säuren, in der Kälte behandelt, so wird bekanntlich der eine, sich mit Jod blau färbende Theil oder, wie der Vf. ihn der Kürze wegen nennt, die „blaue" Modification ausgezogen, indem sie zersetzt in Lösung gebracht wird, während der sich nicht oder gelb färbende Theil, die „gelbe" Modification, noch mit der Structur der ursprünglichen Körner ungelöst zurückbleibt. Die genannten beiden Modificationen nun sind nicht als scharf getrennte Theile in der Stärke enthalten; sie sind vielmehr durch Uebergänge verbunden, die sich mit Jod violet, roth, rothgelb färben.

Die „gelbe" Modification ist die widerstandsfähigste im Stärkekorn. Sie ist in

Wasser unlöslich und lässt sich auch beim Kochen mit demselben oder bei der Behandlung mit Säuren etc. am schwierigsten verändern. Ja, die extremste Form, welche den festeren Arten der Cellulose eng verwandt oder damit identisch zu sein scheint, ist fast unangreifbar. Selbst nach sehr lange fortgesetzter Einwirkung bleibt ein Theil der Substanz ungelöst. Geschah die Behandlung mit Säuren in der Kälte in der Art, wie der Vf. es angegeben hat, so dass die Körner nicht aufquellen, so erkennt man, dass das ungelöst Zurückbleibende die äussersten Theile, die „Hüllen" der Stärkekörner sind, welche sich zuletzt wohl auch, wenn gleich äusserst langsam, lösen werden.

Je mehr wir uns von diesem dichtesten Theile gegen den „blauen" hin bewegen, um so leichter löslich und zersetzbar wird die Substanz. Entsprechend wächst zu gleicher Zeit auch die Verwandtschaft zu Jod. Ein Gemenge der verschiedenen Modificationen, also z. B. Kartoffelstärke, färbt sich daher immer zuerst blau, indem die „blaue" Substanz das Jod für sich in Anspruch nimmt. Tritt nun eine langsame Veränderung ein, so wird zuerst der „blaue" Theil als der schwächste zersetzt, und es wird nun die nächste Modification sichtbar, welche dann ihrerseits verschwindet, wodurch die folgende deutlich wird etc. Dem entsprechend werden die mit kalter Säure behandelten Stärkekörner durch Jod Anfangs blau, später violet, dann roth, schliesslich nur rothgelb und gelb gefärbt.

Wenn auch die Jodreaction nicht auf der Bildung von chemischen Verbindungen beruht, so ist sie immerhin von grossem Werthe, da sie gewisse Eigenschaften der Substanz kund giebt. Sie scheint um so wichtiger zu sein, weil sie bei richtiger Ausführung, wie der Vf. es angegeben, immer auch übereinstimmende und charakteristische Resultate liefert. Sie zeigt, dass, je grösser die Verwandtschaft einer Substanz zum Jod ist, aus um so verdünnteren Lösungen dasselbe von ihr aufgenommen wird, während eine Modification mit geringerer Verwandtschaft in derselben Lösung noch ungefärbt bleibt. In Folge dessen tritt auch die Entfärbung einer durch Jod gefärbten Substanz beim Erwärmen entsprechend dieser Verwandtschaft bei höherer oder niederer Temperatur ein. Wahrscheinlich kommt hinzu, dass die Substanz auch eine um so grössere Menge von Jod aufzunehmen vermag, je grösser die Verwandtschaft zu demselben ist. Nach Massgabe der letzteren haben ferner Jodverbindungen, welche die Färbung durch Jod immer modificiren, einen geringeren oder grösseren Einfluss auf dieselbe, in der Art, dass der durch reines Jod hervorgebrachte Farbenton durch Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure in der Richtung von Blau gegen Roth und Gelb um so stärker verändert wird, je geringer die Verwandtschaft der Substanz zum Jod ist. Endlich nähert sich die Farbe der mit Jod imprägnirten Substanzen mit der zunehmenden Verwandtschaft immer mehr dem Blau. Den abnehmenden Verwandtschaftsgraden entspricht die Farbenreihe: blau, violet, roth, rothgelb, gelb. Demgemäss hat die „blaue" Modificati ⸗ der Stärke die grösste Verwandtschaft zu Jod. Keine sich violet, roth etc. färbend ⸗ Substanz besitzt eine grössere.

Beim Kochen der Stärke mit Wasser oder bei der Behandlung von zerschnittenen Stärkekörnern mit kaltem Wasser, in welchem Fall übrigens auch schwache Quellung eintritt, geht etwas Substanz in Lösung, wenn man die letztere nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch auffasst, nämlich als eine mit unseren Hülfsmitteln klar aussehende Vertheilung, ohne dass damit nothwendig Diffusion durch organisirte Membranen verbunden wäre. Dabei gehen hauptsächlich die am meisten von Wasser durchdrungenen Theile des Korns, die sogenannten „weichen" Schichten in Lösung. Da aber letztere sowohl von dem „blauen" als von dem „gelben" Theil enthalten, indem alle Modificationen überall im Korn innig gemengt sind, nur mit dem Unterschiede, dass die weichen Theile mehr von der „blauen", die dichten mehr von der „gelben" in sich schliessen, so haben wir auch in unserer Lösung nicht blos „blaue", sondern auch „gelbe" Substanz. Und zwar wird die letztere durch die erstere in Lösung gehalten. Verschwindet der „blaue" Theil aus derselben z. B. durch Zer-

setzung mittels Fäulnisshefe (Stehenlassen der Lösung an der Luft), so fällt nun der andere heraus, während die Lösung klar bleibt, wenn man die Fäulniss ausschliesst. Durch erneutes Kochen mit Wasser bildet sich aus der „gelben" wieder eine gewisse Menge „blaue" Modification, welche im Stande ist, auch von der „gelben" unverändert mit in Lösung zu nehmen. Wird die Substanz rasch aus der Lösung ausgeschieden, z. B. durch Gefrierenlassen oder durch Fällungsmittel (Alkohol, Gerbsäure etc.), so werden alle Modificationen gefällt. Man hat ein Gemenge wie in der ursprünglichen Stärke, welches sich entsprechend mit Jod nun blau färbt.

Die verschiedenen Stärkearten unterscheiden sich durch verschiedene Mischungsverhältnisse der genannten Modificationen. Kartoffelstärke enthält viel von der „blauen" und noch mehr von der „gelben", dagegen nur wenig von den Uebergangsstufen. Weizenstärke enthält weniger „gelbe" und keine oder fast keine „blaue" Substanz, dagegen sehr viel „violete" oder „rothviolete". Durch Kochen mit Wasser entsteht jedoch auch hier die „blaue" Modification. Länger gekochter Weizenstärke-Kleister färbt sich rein blau, nicht, wie das ursprüngliche Stärkemehl, violet.

Bei der Behandlung des Stärkemehls mit Säuren in der Kälte bleibt, wie oben angegeben, der „gelbe" Theil ungelöst zurück. Man sollte nun erwarten, dass daraus durch Kochen mit Wasser eine Stärkelösung, wie die eben beschriebene, erhalten werde. Dies ist aber, wenigstens bei einer Dauer der Einwirkung, wie der Vf. sie anwendete, nicht der Fall. Die Substanz ist jetzt verändert. Beim Kochen mit Wasser löst sich der grösste Theil davon auf. Diese Lösung färbt sich nun aber mit reinem Jod nicht blau, sondern violet, auf Zusatz von überschüssiger Jodlösung nicht grün, sondern roth. Während Stärkelösung durch Abdampfen oder Gefrieren Ausscheidungen giebt, welche durch Jod blau gefärbt werden, und welche nie Doppelbrechung, also mit dem Polarisationsmikroskop keine Farben zeigen, giebt unsere neue Lösung krystallinische Ausscheidungen, welche sich mit Jod nicht oder sehr schwach gelb färben. Diese krystallisirbare Substanz ist das Amylodextrin des Vf. Sie findet sich auch in der Säure gelöst, jedoch nur in der ersten Zeit ihrer Einwirkung auf Stärkekörner; später wird sie weiter umgewandelt.

Die Eigenschaften des Amylodextrins sind ungefähr folgende:

Die erwähnten krystallinischen Ausscheidungen haben die Form von kurzen Cylinderstücken; es sind also Scheibchen mit einem Durchmesser bis zu 0,035 Mmtr. Zwischen die beiden Nicols eines Polarisationsapparates gebracht, zeigen sie das helle oder farbige Kreuz, wie Sphärokrystalle oder Stärkekörner, aber merkwürdiger Weise in anderer Lage, ungefähr um 45° gedreht. Sie bestehen aus ganz kleinen Nadeln, welche übrigens durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol zu Amylodextrinlösung auch einzeln erhalten werden können.

Die Scheibchen lösen sich in kaltem Wasser fast nicht, sehr leicht dagegen beim Erwärmen auf 60 bis 65°, wobei sie jedoch nicht zuerst aufquellen oder Kleister bilden, sondern sich wie Krystalle, oft unter gleichzeitigem Zerfallen, auflösen. Beim Erkalten trübt sich die Lösung nicht. Erst nach einiger Zeit, rascher und vollkommener beim Gefrieren, werden die erwähnten krystallinischen Scheibchen ausgeschieden.

Trotz des Vermögens zu krystallisiren scheint die Substanz nicht die Fähigkeit zu besitzen, für sich durch organisirte Membranen zu diosmiren; wohl aber wird sie durch fremde diffundirende Substanzen mit hindurch geführt.

Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten, mehrmals umkrystallisirten Scheibchen ergaben nach Abzug der Asche im Mittel 43,61C und 6,68H, wonach die wahrscheinlichste Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ (berechnet: 43,63C, 6,3H) wäre. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz hätte dann gerade 1 Mol. Wasser mehr. An Asche wurde bestimmt 0,1 p. c. und zwar Phosphorsäure, Kali, Natron und Kalk.

Amylodextrinlösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Das Drehvermögen steht in der Mitte zwischen Stärke und Dextrin.

Sie wird gefällt durch Alkohol, jedoch schwerer als Stärke, dagegen nicht, wie

diese, durch Gerbsäure, Bleiessig, Barytwasser; letzteres giebt nur eine schwache Trübung. Die durch Alkohol niedergeschlagene Substanz ist kurz nach der Fällung in kaltem Wasser leicht löslich; nach einiger Zeit jedoch geht sie in den nur in warmem Wasser löslichen Zustand über.

Die auf irgend welche Weise ausgeschiedene Substanz färbt sich durch Jod nur schwach gelblich, in Lösung dagegen zuerst violet, nachher roth, woraus ersichtlich ist, dass wir es auch hier mit zwei Modificationen zu thun haben. Der Vf. hat auch in der That zwei solche getrennt erhalten, und zwar durch partielles Fällen der mit Jod gefärbten Lösung durch essigsaures Natron. Beide krystallisiren für sich wie das Gemisch; die Lösung der einen färbt sich violet, die der anderen roth. Die erstere hat zu Jod grössere Verwandtschaft, jedoch natürlich eine geringere, als Kartoffelstärke sie besitzt.

Wie die Jodstärke wird auch Jodamylodextrin durch verschiedene Substanzen aus seinen Lösungen gefällt, aber auch hier schwieriger, als Jodstärke, und zwar mit blauer oder blauvioletter Farbe, während sich, wie oben bemerkt, die zuerst ausgeschiedene Substanz nachträglich mit Jod nicht oder kaum gelblich färbt.

Durch Farbstoffe werden die Scheibchen, wie die unveränderten Stärkekörner, nicht gefärbt. Letztere nehmen nur dann Farbstoff auf, wenn sie etwas gequollen sind, während Amylodextrin, da es nicht aufquillt, überhaupt nicht gefärbt werden kann. Durch alle Mittel, durch welche Stärke verändert wird, wird auch Amylodextrin in Zucker verwandelt, immer aber leichter u. vollständiger als Stärke. Insbesondere bildet auch Kalilauge ziemlich rasch eine gewisse Menge von Zucker, so dass Amylodextrin, wie dies auch Dextrin thut, die Fehling'sche Lösung reducirt. Die Reduction rührt in beiden Fällen nicht von vorher schon beigemengtem Zucker her, sondern von Zucker, der sich unmittelbar beim Erhitzen mit Kalilauge bildet.

Bei der weiteren Umwandlung geht Amylodextrin, und zwar in seiner Gesammtheit, zunächst in Dextrin über, so dass das letztere also nicht als Spaltungsproduct auftritt. Auch von diesem giebt es wahrscheinlich zwei verschiedene Modificationen, von denen sich die eine mit Jod roth, die andere gelb oder braun färbt. Die erstere ist diejenige, welche sich zuerst bildet, und welche auch die grössere Verwandtschaft zu Jod besitzt. Eine Dextrinart, die sich mit Jod gar nicht färbt, giebt es nicht.

Das Dextrin unterscheidet sich von Amylodextrin dadurch, dass es schon im kalten Wasser leicht löslich ist. Diese Löslichkeit ist so gross, dass sich die Substanz beim Abdampfen nie ausscheidet, bis sie schliesslich zu einer in kaltem Wasser wieder eben so leicht löslichen glasartigen Masse eintrocknet. Auch beim Fällen mit Alkohol, wodurch übrigens die Substanz schwerer gefällt wird, als Amylodextrin, werden nie Krystalle erhalten. Die übrigen Eigenschaften des Dextrins stimmen mit denen des Amylodextrins überein.

Die ganze Stärkegruppe stellt nach dem Vorhergehenden eine allmälige Uebergangsreihe dar von der sich gelb färbenden Modification der Stärke durch die „rothe" und „violette" zur „blauen", welche die Mitte der ganzen Reihe, zugleich mit der grössten Verwandtschaft zu Jod, darstellt, dann durch das „violette" und „rothe" Amylodextrin und durch das „rothe" Dextrin endlich zum „gelben". Erst dieses letztere kann sich in Zucker verwandeln.

Den Unterschied dieser Substanzen oder Modificationen kann man in einer Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung suchen; man kann ihn aber auch nur wechselnden physikalischen Verhältnissen zuschreiben; denn die Verschiedenheit der Eigenschaften ist doch nicht der Art, dass man unbedingt auf chemische Unterschiede schliessen müsste. Im Gegentheile sind die Eigenschaften dieser Substanzen eigentlich nicht streng geschieden; sie zeigen mehr nur gradweise Abstufungen. Es könnte also wohl die ganze Reihe ein einziges chemisches Individuum mit wechselnden physikalischen Theilchen darstellen. Die Verschiedenheit würde dann darin bestehen, dass diese Theilchen von der „gelben" Stärke, wo sie am grössten wären,

beständig an ihrer Grösse abnähmen bis zum „gelben" Dextrin. Bei letzterem hätten wir also die grösste Vertheilung der Substanz, also auch die leichteste Zersetzbarkeit. Die Stärkelösung bestände dann in einer Vertheilung in mehr oder weniger unregelmässige Trümmer und Flocken, die Amylodextrinlösung dagegen in einer Vertheilung in gleichartige Theilchen, welche in Folge dieser Gleichförmigkeit das Vermögen hätten, sich zu Krystallen aneinander zu legen.

Liegt der Unterschied in der chemischen Constitution, so könnte er auf der procentischen Zusammensetzung beruhen, so dass jede folgende Modification ein gewisses Mehr an Wasserbestandtheilen enthielte, oder dann in einer Isomerie. Für das erstere, welches nach den Eigenschaften wohl das wahrscheinlichere wäre, sprechen die Analysen nicht. Zwar passen die Bestimmungen des Amylodextrins besser auf die oben angegebene Formel, welche in der That mehr Wasser enthält, als die gewöhnliche Stärkeformel; aber auch die Analysen der Stärke stimmen, wenn die Substanz im Wasserbade getrocknet wurde, besser mit der Formel des Vf's. überein, und die von Anderen und von ihm ausgeführten Analysen von Dextrin geben keinen grösseren Gehalt an Wasserbestandtheilen an.

Soll der Unterschied ein chemischer sein, so wäre er es nur in sofern, als es 2 oder 3 chemische Verbindungen gäbe: Stärke, Amylodextrin und Dextrin. Die verschiedenen Stärkemodificationen wenigstens beruhen wohl nur auf physikalischen Unterschieden. Denn wir finden hier eine sehr grosse Zahl von Formen, indem z. B. auch der „gelbe" Theil nicht homogen ist; ja, wir haben es eigentlich mit einer ganzen Reihe allmälig in einander übergehender Modificationen zu thun. Ebenso scheinen auch die Eigenschaften der beiden Amylodextrinarten nicht in der Weise verschieden zu sein, dass man auf zweierlei chemische Verbindungen schliessen dürfte. Zwischen Stärke und Amylodextrin könnte die Kluft freilich vielleicht grösser erscheinen. Wenn wir aber die blaue Substanz für sich dargestellt hätten, so würde sie wohl von dem reinen „violetten" Amylodextrin nicht wesentlich abweichen.

Die bis jetzt bekannten Unterschiede der verschiedenen Substanzen der Stärkegruppe lassen also wohl eine Zurückführung auf physikalische Eigenthümlichkeiten zu, und so lange nicht charakteristischere gefunden sind, dürften wir uns mit dieser einfacheren Anschauungsweise begnügen. (Ann. Chem. Pharm. 173. 218.)

Ueber den atmosphärischen Staub,

von

G. Tissandier.

Des Vf's. Untersuchungen über den in der Luft suspendirten Staub bezweckten die Ermittelung der in einem bestimmten Volumen Luft enthaltenen Quantität fester Materien und die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung derselben. Der dazu verwendete Apparat war ein mit Wasser gefüllter Aspirator, welcher die äussere Luft — Blase für Blase — durch eine mit chemisch reinem Wasser gefüllte Liebig'sche Kugelröhre und durch eine U-förmige, einen Pfropf Schiessbaumwolle enthaltende Röhre zog. Der Staub wurde auf diese Weise in dem destillirten Wasser zurückgehalten.

Der Versuch geschah am 28. Juli 1870 an einem Fenster der Strasse Michel-le-Comte, 3 Mtr. üb. dem Boden. Die Witterung war schön, die Luft klar; Tags zuvor hatte es etwas geregnet und die Luft enthielt wenig feste Theile. Binnen drei Tagen hatte ein Cubikmeter Luft die beiden Röhren passirt. Das Wasser der Kugelröhre wurde in einer bis auf $^1/_2$ Milligrm. tarirten Platinschale bei 100° eingetrocknet. Der Rückstand wog 0,0060 Grm. Die Schiessbaumwolle hinterliess beim Auflösen

in Aether keine Spur eines Rückstandes. — Derselbe Versuch wurde noch mehrmals wiederholt. Einige der dabei erhaltenen Resultate waren:

Gewicht des in 1 Cubikmtr. Pariser Luft enthaltenen Staubes.

Nach Tags zuvor gefallenem Regen (Juli 1870)	Nach acht Tagen trocknen Wetters (Juli 1872)	Unter normalen atmosphärischen Bedingungen (Juni bis Juli 1870, April bis Nov. 1872)
—	—	0,0060 Grm.
—	—	0,0075 „
0,0060 Grm.	0,0230 Grm.	0,0080 „

Die Quantität des Staubes in 1 Cubikmtr. dieser Luft schwankt mithin von 6 bis 23 Milligrm. Um den Werth dieser Zahlen würdigen zu können, wollen wir uns an die niedrigste halten, und eine über das Marsfeld, welches 500000 Quadratmtr. Oberfläche hat, verbreitete Luftsäule von 5 Mtr. Höhe annehmen. Diese Luftmenge enthält mithin nicht weniger als 15 Kilogrm. feste Materie. Auf ganz Paris berechnet, würden sich Hunderte von Kilogramm ergeben. Die Messung der einzelnen Staubtheilchen geschah mit einem Glas-Mikrometer. Theilchen von Geweben, Holz, Kohle zeigten eine Länge bis zu $^1/_{10}$ Millimtr., mineralische Materien, Kieselerde etc. eine Länge von $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ Millimtr. Dieser Staub kann nur durch die Bewegung der Luft schwebend darin erhalten werden; der feinste bleibt natürlich am längsten suspendirt, aber es schlägt sich doch fortwährend ein gewisser Antheil nieder.

Vf. hat darüber in u. bei Paris Beobachtungen angestellt. Es wurde ein Blatt geleimtes glattes Papier von 1 Mtr. Quadratfläche, welches in einem Rahmen befestigt war, horizontal der Luft ausgesetzt, und zwar auf einem ganz freien Dache in 10 bis 15 Mtr. Höhe während einer ganz ruhigen Nacht. Am folgenden Morgen kehrte man die mit blossem Auge sichtbaren Stäubchen mittels eines zarten Pinsels zusammen, und obgleich dabei ein kleiner Verlust nicht ganz zu vermeiden war, so betrug das Gesammelte doch 0,0015 bis 0,0035 Grm. Nimmt man als Mittel davon 0,002 Grm. an, welche während 12 Stunden auf einen Quadratmtr. fallen, so würde das für die Fläche des Marsfeldes während 24 Stunden 2 Kilogrm. betragen.

Die chemische Zusammensetzung wurde sowohl aus dem durch den Aspirator, als auch aus dem durch freiwilligen Absatz gesammelten Staube ermittelt. Man erhielt:

Organische Materie, mit Flamme verbrennend	25 bis 34
Mineralische Materie (Asche)	75 bis 66
	100 bis 100

Die mit einigen Milligrammen ausgeführten Reactionen gestatteten keine quantitativen Bestimmungen. Der in Wasser lösliche Theil der Asche enthielt Chlor, Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure (?). In dem in Salzsäure löslichen Theile fand sich Eisen, Kalk und Kieselerde.

Es wurde noch Staub untersucht, der in einer ansehnlichen Höhe, u. a. in 60 Mtr. Höhe von einem der Thürme der Kirche Notre-Dame, wohin seit Jahren Niemand gekommen war, gesammelt wurde. Die dortigen Stufen zeigten sich mit einer sehr feinen graulichen Staubschicht von wenigstens 1 Millimtr. Dicke bedeckt. Dieser Staub konnte nur mit Hülfe der Luft durch die engen Fugen der Fenster gedrungen sein, seine Zusammensetzung giebt daher ein sehr gutes Bild von der Natur des Luftstaubes. Die Analyse, mit 5 Grm. ausgeführt, lieferte:

Organische Materie, leicht brennbar, reich an Kohlenstoff, unter Leuchten verbrennend			32,265
Mineralische Materie	Löslich in Wasser (alkalische u. alkalisch-erdige Chloride und Sulphate, salpetersaures Ammoniak)		9,220
	Löslich in Salzsäure	Eisenoxyd	6,120
		Kohlensaurer Kalk	15,940
		Kohlensaure Magnesia, Spuren von Phosphaten, Thonerde etc.	2,121
	Unlöslich in Salzsäure (wesentlich Kieselerde)		34,334
			100,000

Andere Proben gaben wesentlich dieselben Resultate in Bezug auf die Natur der Bestandtheile. Eisen war stets in bedeutender Menge zugegen.

Die Quantität der in der Luft suspendirten oder daraus sich absetzenden festen Materien ist mithin beträchtlich genug, um in der Praxis des Erdballes eine wirkliche Rolle zu spielen. Wie Vf. nachgewiesen hat, bestehen dieselben zu etwa $^1/_3$ aus organischen und zu $^2/_3$ aus mineralischen Substanzen. Von letzteren verdient die verhältnissmässig beträchtliche Menge Eisen noch besonders hervorgehoben zu werden, denn dasselbe ist ganz bestimmt kosmischen Ursprunges. (C. r. 78. 821; Pol. J. 213. 533.)

Technische Notizen.

Kitt für Marmor und Alabaster. Man vermenge zu einem dicken Breie mit Hülfe von Natronwasserglas: 12 Thle. Portlandcäment, 6 Thle. gelöschten Kalk, 6 Thle. feinen Sand, 1 Thl. Infusorienerde. Der gekittete Gegenstand braucht nicht erhitzt zu werden. Nach 24 Stunden ist der Kitt erhärtet, worauf die Bruchfläche nur sehr schwer noch aufgefunden werden kann. Die gekittete Stelle ist viel widerstandsfähiger als das Material selbst, so dass es unmöglich ist, den Bruch an der nämlichen Stelle wieder hervorzubringen. (Pol. C.-Bl. 28. 800.)

Anwendung von Eisenhohofenschlacken, von J. J. Bodmer. (Schluss aus vor. Nr.) Behufs des Formens oder Pressens der Backsteine wird eine hydraulische Presse angewendet, die mit einer Pumpe und mit einer Vorrichtung zum Anhäufen versehen ist. Die Presse hat eine horizontale Drehscheibe, auf welcher 6 Paar Formen enthalten sind. Während 2 Paar durch einen Trichter gefüllt werden, befinden sich 2 andere Paare unter der Presse, und die letzten beiden Paare liefern die vollendeten Backsteine auf die Oberfläche der Tafel, von welcher sie gleichzeitig entfernt und mit Karren oder Tragbahren in den Schuppen oder Hof gebracht werden, wo sie aufgeschichtet bis zum Verbrauche lagern.

Etwa 6 bis 8 Wochen sind zum Erhärten der Sand- und Kalk-Backsteine erforderlich. Diese Zeit hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit des Sandes und des Kalkes ab, wie auch selbstverständlich vom Wetter. Das Hartwerden geht indess noch Jahre lang fort und lässt sich das Fortschreiten von Monat zu Monat beobachten. Die zuvor erwähnte Presse ist auf 7 Stösse pro Minute eingerichtet, so dass in der Minute 28 Stück Backsteine angefertigt werden. Ein Druck von 10 Ctr. pro Quadratzoll oder 20 Tons auf jeden Stein, der 9 Zoll lang, $4^1/_2$ Zoll breit und $2^3/_4$ Zoll hoch ist, hat sich als hinreichend ergeben.

Zwei Männer und vier Knaben sind für den ganzen Process der Backstein-Anfertigung erforderlich. Die Zahl der Arbeiter zum Transporte und Aufschichten der Steine hängt von der Entfernung des Schuppens oder der Fläche ab, wo die Backsteine aufbewahrt werden.

Die Backsteine werden auf einer erhitzten Eisenplatte getrocknet und dann gewogen. Hiernach steckt man sie auf 50 Stunden ins Wasser, wonach ihr Gewicht wiederum ermittelt wird, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass sie kein Wasser aufnehmen.

Die Schlacke wird von den Hohöfen gleich in zerkleintem Zustande bezogen.

1000 Stück Backsteine wiegen etwa 3 Tons, die Mischung besteht durchschnittlich aus 52 Ctr. Schlacke und 8 Ctr. Kalk.

Vergleichende Analysen.

Schlacken-Cement.

	Hohofenschlacke					Trass	Puzzolan-erde
	Cleveland-District			Wales			
Kieselsäure	36,20	40,75	34	49,50	45	57,12	44,50
Thonerde	26	24,47	24,33	15,20	16,42	12,60	15
Kalkerde	27	24,50	34	19,70	26,78	2,60	8,80
Gyps	—	—	—	—	—	1	—
Magnesia	9	7,17	5,88	3	0,40	5	4,70
Eisenoxydul	1,30	2,05	0,07	8,82	5,20	7	12
Kali	—	—	—	—	0,46	1	1,40
Natron	—	—	—	—	—	—	4
Schwefel	0,40	0,65	1,72	1,29	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	—	9,40	9,20
Manganoxydul	—	—	—	—	5,64	—	—

Folgendes sind die Resultate von einigen der Proben des Schlacken-Cementes, verglichen mit den Portland-Cementen.

Nach Experimenten über die Stärke des Portland-Cementes von John Grant			Schlacken-Cement-Experimente nach J. J. Bodmer		
Gewicht des Cements pr. Bushel Pfund	Alter nach dem Anmachen mit Wasser	Festigkeit per Quadratzoll Pfund	Ein Theil Kalk nach d. Gewicht m. 7 Th. Schlacke	Alter nach dem Anmachen mit Wasser	Festigkeit per Quadratzoll Pfund
106,7	7 Tage	157,6			
107,6	„	156,56			
111,75	„	201,63			
114,15	„	269,78		7 Tage	271,22
119,04	„	248,03			
119,07	„	305,89			
121,0	„	409,77			
—	14 „	472,26			
—	28 „	499,51		1 Monat	472,18
—	2 Monat	522,44			
—	3 „	558,62			

An Löhnen sind anzunehmen:

2 Mann à 5 Pence pro Stunde, 58 Stunden pro Woche
10 Knaben à 2½ Pence pro Stunde, 58 Stunden pro Woche

Die Kosten werden sich belaufen:

3 Pfd. Sterl. 18 sh. an Löhnen,
6 „ „ — „ an Kosten für Schlacken,
2 „ „ 2 „ an Generalkosten,
12 Pfd. Sterl. — sh. in Summa für 80,000 Stück Steine pro Woche.

(The Engin. and Min. Journ. 16. Nr. 23; durch B.- u. H.-Ztg. 33. 261.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

№ 52. **Chemisches** 30. December 1874.

Wöchentlich erscheint 1 Bg. der Jahrgang mit Sach- und Namen-Register, nebst systemat. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 9 Thaler; durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. V. Jahrgang.

Inhalt. Wochenbericht. — Ueber den Düngerwerth der nach dem Liernur'schen Systeme gewinnbaren Cloakenmassen; von Prof. Dr. Wilh. Gintl. — Technische Notizen.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Exner, Ueber *Lösungsfiguren an Krystallflächen.* (Wien. Sitzungsber. **69.** 6; C.-Bl. 1874. 769.)

Puschl, Ueber *Körperwärme und Aetherdichte.* (Wien. Sitzungsber. **69.** 324; C.-Bl. 1874. 273.)

Exner, Ueber die Abhängigkeit der *Elasticität des Kautschuks* von der Temperatur. (Wien. Sitzungsber. **69.** 102; C.-Bl. 1874. 113. 753.)

2. Allgemeine Chemie.

E. v. Meyer, Ueber die *unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen* und die bei derselben sich äussernden *Wirkungen der Affinität.* Die umfangreiche Arbeit zerfällt in drei Theile: I. *Unvollständige Verbrennung von Kohlenoxyd-* und *Wasserstoffgemischen* mit Sauerstoff oder Stickoxydul. Das Ergebniss dieser Versuchsreihe fasst Vf. in folgender Weise zusammen: In allen Fällen hat sich der von Bunsen aufgestellte Satz, dass die verbrannten Antheile des Gasgemisches in atomistischen oder besser molecularen Verhältnissen stehen, bestätigt. Derselbe ist auch gültig, wenn statt des Sauerstoffes Stickoxydul angewendet wird, sowie unter Umständen, welche auf die Affinitäten des Wasserstoffes und Kohlenoxydes verändernd einwirken, nämlich bei Verdünnung des Gasgemenges mit Stickstoff und bei Verpuffung desselben in engen Röhren. Neben den einfachen Proportionen 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 etc. finden sich auch minder einfache, wie 5:2, 9:2, 5:4, 5:8, 10:3 etc. Bei der Verbrennung constanter Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit variirenden Sauerstoffmengen (in weiten Eudiometern) erreichen die Affinitätscoëfficienten ihr Maximum, wenn möglichst wenig Sauerstoff angewendet wird, das Gemenge sich also der Entzündlichkeitsgrenze nähert. Diese Coëfficienten drücken das Verhältniss aus, in welchem die Affinitäten gleicher Volumina, also auch Moleküle H u. CO zu O stehen, oder sie geben an, in welchem Maasse die Affinität eines Vol. CO zu O von der eines gleichen Vol. H übertroffen wird. Erstere ist = 1 gesetzt. Die Maximalwerthe der Coëfficienten schwanken für Gemische, in welchen H dem Volumen nach gleich dem CO ist oder mehr beträgt, als dasselbe (H:CO von 1:1 bis 5,718:1) zwischen 2,93 und 3,43; das Mittel aller in Betracht kommenden Bestimmungen ist 3,14. In den Gemengen, welche mehr CO als H enthalten, sinken die Maximalwerthe unter 3; die äussersten Grenzen sind 2,75 und 2,35, das Mittel aus den Versuchen 10 bis 13:2,54. Wegen der sprungweisen Aenderung der verbrennenden Gase ist ein absolut constanter Werth der Affinitätscoëfficienten geradezu unmöglich. Die relative Constanz derselben ist somit bemerkenswerth. Aus den Versuchen 1 bis 13 geht hervor, dass mit wachsendem Wasserstoffe das Verhältniss der Affinitäten von H und CO gleich bleibt, während mit der Zunahme von Kohlenoxyd eine entschiedene Ver-

stärkung in der Affinität dieses Gases zu Sauerstoff sich geltend macht*. Auch bei vermehrten Sauerstoffmengen zeigt sich deutlich die Neigung zu einer Verminderung der Affinitätscoëfficienten, wenn Kohlenoxyd überwiegt, wie sich aus einer Betrachtung der mit annähernd gleichen Quantitäten Sauerstoff angestellten Versuche ergiebt. Mit der Zunahme des Sauerstoffes sinken sprungweise die Affinitätscoëfficienten und nähern sich einem Minimum. Das ursprüngliche Verhältniss H:CO scheint niemals erreicht zu werden, da der Wasserstoff wegen seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoffe vollständig verbrannt ist, wenn noch Kohlenoxyd übrig ist. Die Beimengung des indifferenten, nicht an der Verbrennung theilnehmenden Stickstoffes beeinflusst diese in der Weise, dass die Affinität des Wasserstoffes zu Sauerstoff abgeschwächt**, die des Kohlenoxydes in entsprechendem Maasse vergrössert wird. Diese Einwirkung ist besonders stark, wenn bei der Verbrennung des Gemenges ohne Zusatz von Stickstoff der Affinitätscoëfficient seinem Maximum am nächsten war. Der Einfluss des Stickstoffes ist in seinem Effecte dem des Kohlenoxydes analog, jedoch nicht vergleichbar, da letzteres durch seine partielle Vereinigung mit O an der Reaction theilnimmt.

Werden gleich zusammengesetzte Gemenge von CO, H und O einmal in weiten und sodann in engen Röhren verpufft, so ist das Resultat der Verbrennung bei den meisten der vom Vf. ausgeführten Versuche ein verschiedenes, und zwar erscheint in letzterem Falle gewöhnlich die Affinität des Wasserstoffes vermehrt, die des Kohlenoxydes entsprechend vermindert. Wohl wurde eine Constanz, niemals jedoch eine der obigen entgegengesetzte Aenderung der Affinitäten beobachtet. Dass erstere bei Anwendung weiter und enger Röhren stattfinden kann, dürfte nicht schwer zu erklären sein: Die Gemische von H und CO befinden sich unter gewissen Umständen, welche durch die Sauerstoffmengen bedingt sind, in einem Zustande des labilen Gleichgewichtes, welches sich in der Neigung äussert, das Verhältniss der verbrennenden Gase sprungweise zu ändern, und von welchem jene Gemenge sich durch Vermehrung oder Verminderung des Sauerstoffes mehr oder weniger weit entfernen können. Je stabiler nun der Zustand des Gemisches geworden ist, um so weniger können modificirende Umstände, wie Verpuffung in engen Eudiometern, ihre Wirkung äussern. Unter diesen Bedingungen ist also eine Constanz im Verhältnisse der verbrannten Gase wohl begreiflich.

Eine wichtige Folgerung ergiebt sich aus diesen Versuchen: Die Affinitätsänderungen, welche einerseits durch Zusatz von Stickstoff, andererseits durch Verbrennung in engen Röhren hervorgebracht werden, können nicht — oder doch nur zum geringsten Theile — durch Temperaturunterschiede bedingt sein, da in beiden Fällen die Temperaturen in gleichem, die Affinitäten aber in entgegengesetztem Sinne geändert werden.

Um den in engen Röhren sich auf die Affinität äussernden Einfluss zu erklären, muss wie Vf. annimmt, als Hauptfactor die Reibung der Gase berücksichtigt werden. Wird diese vergrössert, wie es geschieht, wenn ein Gasgemisch statt in weiten in engen Röhren verbrennt, so zeigt sich in der Regel eine Zunahme der Affinität des Wasserstoffes, niemals eine Abnahme derselben. — Soll man nun zur Erklärung der vom Stickstoffe geäusserten Wirkung diesem Gase eine specifische, nicht näher definirbare Kraft beilegen? Befriedigen kann eine solche Auffassung, welche nichts erklärt, gewiss nicht. Erwägt man, dass die Reibung der drei Gase H, CO und O unter einander durch starke Verdünnung mit N jedenfalls vermindert wird, so liegt die Vermuthung nahe, der durch Beimengung dieses Gases hervorgebrachte Effect, die Abschwächung der Affinität des Wasserstoffes, könne der geringeren Reibung zugeschrieben werden. Vf. zweifelt nicht, dass diese Betrachtungen bei der wachsenden Kenntniss der Gasreibungsverhältnisse bald einer mathematischen Prüfung unterzogen werden können. Dann würde eine Entscheidung möglich sein, ob die obige Auffassung richtig oder falsch ist. Bewährt sich dieselbe, so wäre damit eine Erscheinung, welche früher zu den geheimnissvollen Contactphänomenen gezählt sein würde, auf einfache mechanische*** Principien zurückgeführt.

---

*Diese Abschwächung in der Wirkung des Wasserstoffes durch überschüssiges Kohlenoxyd erinnert in gewisser Weise an die von FARADAY gemachte Beobachtung, nach welcher H seine Verbindungsfähigkeit mit O bei Gegenwart von Platin vollständig einbüssen kann, wenn CO beigemengt ist.

**Der hemmende Einfluss des Stickstoffes ist auch durch Versuche MÜLLER's (Pogg. Ann. 129. 459; 133. 236 und 144. 609) erwiesen worden, welche sich auf die langsame Oxydation begrenzter Mengen H, resp. CO durch Erhitzen mit Kupferoxyd beziehen. Jedoch geht aus denselben nicht hervor, ob sich die Wirkung des Stickstoffes in höherem Grade auf H äussert.

***Die Reibung setzt bewegte Gasmoleküle voraus; in der That hat das Studium der Reibung zu Gunsten der sogen. mechanischen Theorie der Gase entschieden. Es dürfte verfrüht sein, die Hoffnung auszusprechen, selbst die einfachsten Affinitätswirkungen als Bewegungserscheinungen erklären zu können, jedoch möchte Vf. darauf hinweisen, dass das Verhältniss der Affinitäten von CO:H, welches bei Vermeidung eines Ueberschusses von CO im Mittel = 3,14 gefunden wird, unwillkür-

II. *Unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.* Entstehen bei der unvollkommenen Verbrennung der Verbindungen CH_4, C_2H_6, C_3H_6, C_2H_2 und $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} O$ nur gasförmige Producte, so zeigt sich das Bestreben, ein moleculares Verhältniss, welches sich in ganzen Zahlen ausspricht, zwischen denselben herzustellen. Sind die Sauerstoffmengen so geregelt, dass sie mindestens genügen, sämmtlichen Kohlenstoff der Verbindung in Kohlenoxyd überzuführen, dass sie jedoch nicht hinreichen, den Wasserstoff derselben vollständig zu oxydiren, so können 3 Theile, α, β, γ des betreffenden Gases unterschieden werden, welche in mehr oder weniger einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen. α ist die vollständig zu CO_2 und H_2O, β die zu CO und H_2O verbrannte Portion, γ endlich der Rest, in welchem die Oxydation bei der Bildung von CO stehen geblieben, dessen Wasserstoff also nicht angegriffen ist. Ob der Process der Verbrennung successiv, etwa der Art verläuft, dass zuerst der Kohlenwasserstoff zu CO unter Abspaltung von H, und sodann dies Gemenge partiell oxydirt wird, lässt sich nicht entscheiden. Dass der vor der Verpuffung mit H verbundene Kohlenstoff ein starkes Bestreben zeigt, sich zunächst des Sauerstoffes zu bemächtigen, um CO zu bilden, ergiebt sich mit ziemlicher Sicherheit aus den Versuchen und wird noch evidenter durch weiter unten mitgetheilte Beobachtungen bewiesen. Selbst unter den ungünstigsten Bedingungen, bei Anwendung eines starken Ueberschusses von H und geringer Mengen O macht sich diese mächtige Affinität des Kohlenstoffes geltend. Ist die erste Oxydationsstufe erreicht, dann tritt die partiell gesättigte Affinität des im Kohlenoxyde enthaltenen Kohlenstoffes vor der des Wasserstoffes zurück. Eine Vermehrung des Sauerstoffes äussert ihren Einfluss in der Weise, dass $\alpha + \beta$ wachsen, γ entsprechend abnimmt; γ verschwindet zuerst, β mit Eintritt der vollständigen Verbrennung. Werden die mit Wasserstoff vermengten Kohlenwasserstoffe mit ungenügenden Mengen Sauerstoff verpufft, so sind ebenfalls moleculare Regelmässigkeiten in dem Verhältnisse der Verbrennungsproducte vorhanden. Allerdings muss die Frage, wie viel freier Wasserstoff an der Verbrennung Theil genommen hat, unentschieden bleiben. Der Einfluss desselben zeigt sich in der Abnahme von α u. der beträchtlichen Zunahme von β. Die Gegenwart von Stickstoff scheint verändernd auf das Verhältniss $\alpha:\beta:\gamma$ einzuwirken; die Erscheinung muss noch gründlicher untersucht werden. — Ebenso verdient das Verhalten bestimmter Gemische aus einem Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffe bei der Verbrennung in weiten und in engen Eudiometern einer sorgfältigen Prüfung unterzogen zu werden.

III. Studien über die *Entzündlichkeit der Kohlenwasserstoffe* und über die *Vorgänge bei der unvollkommenen Verbrennung.* Bei der Verpuffung von Aethylen und Acetylen mit Sauerstoffmengen, welche nicht hinreichen, sämmtlichen Kohlenstoff in Kohlenoxyd überzuführen, wird der gesammte Sauerstoff zur Bildung von Kohlenoxyd verwandt. Wenn unter diesen Umständen bei Anwendung von Aethylen sich Kohlenstoff abscheidet, so vereinigt sich ein mit der Abnahme des Sauerstoffes wachsender Antheil des im Entstehungszustande befindlichen Kohlenoxydes mit einem gleichen Volumen Aethylen zu Akroleïn nach der Gleichung $CO + C_2H_4 = C_3H_4O$. Unter ähnlichen Bedingungen besitzt das bei der Verbrennung von Acetylen sich bildende Kohlenoxyd nicht das Vermögen, sich mit ersterem in analoger Weise zu verbinden; alles Kohlenoxyd findet sich unverändert in dem Gase. Für Aethylwasserstoff, Grubengas u. Methyläther kann der Satz, dass zuerst aller Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffes dient, nicht mit der nöthigen Schärfe bewiesen werden, da wegen der höher liegenden Entzündlichkeitsgrenzen die Verbrennung weiter fortgeschritten ist. Die Entzündlichkeitsgrenzen der Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff sind abhängig von den Wärmeerscheinungen, welche bei der Zerlegung der ersteren in Kohlenstoff und Wasserstoff stattfinden, und zwar der Art, dass die Grenze für diejenige Verbindung (d. i. Grubengas) am höchsten liegt, welche bei der Spaltung in ihre Componenten die grösste Wärmemenge bindet, für diejenige (Acetylen) am niedrigsten, deren Zerlegung unter der stärksten Wärmeentwickelung vor sich geht. Die Kohlenwasserstoffe, deren Entzündlichkeitsgrenzen zwischen den für Grubengas u. Acetylen ermittelten liegen, müssen demnach bei der Spaltung in ihre Bestandtheile Wärmemengen entwickeln oder absorbiren, welche je nach der Entzündlichkeit zwischen den für jene beiden Kohlenwasserstoffe bestimmten Werthen liegen. Das Verhalten des Aethylens entspricht diesem Satze. Eine auch nur annähernde Berechnung der noch nicht ermittelten Zerlegungswärmen von Aethylwasserstoff und Methyläther aus deren Entzündlichkeitsgrenzen ist bisher nicht möglich.

Schlussbemerkungen. Die Studien über die Entzündlichkeit, welche nach den im letzten Theile der Abhandlung enthaltenen Versuchen in einem engeren Zusammenhange mit den Affinitätserscheinungen steht, als man auf den ersten Blick vermuthet, weisen mit Nach-

---

lich an die beiden Gasen nach der Hypothese der molecularen Stösse zukommenden Geschwindigkeiten erinnert, welche sich wie 1:3,75 verhalten. Die bevorzugte Affinität des Wasserstoffes könnte durch seine grössere Moleculargeschwindigkeit bedingt sein.

druck auf die den thermischen Verhältnissen beizulegende Bedeutung hin. Die Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes im geschlossenen Rohre, welche mit der Ueberschreitung der Entzündlichkeitsgrenze beginnt und mit der zunehmenden Menge Sauerstoff eine Reihe verschiedener Stadien durchläuft, um endlich in der totalen Verbrennung einen unveränderlichen Endzustand zu erreichen, schliesst eine Menge interessanter Vorgänge in sich. — So einfach das Resultat der vollständigen Verbrennung ist, so mannigfaltig ist das der unvollkommenen. Nähert sich ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit Sauerstoff der Entzündlichkeitsgrenze, so sind in der Regel die Vorgänge bei der Verbrennung am verwickeltsten. In diesem Falle äussert sich die starke Affinität des Kohlenstoffes zu Sauerstoff, welcher letztere zuerst ausschliesslich zur Bildung von Kohlenoxyd dient. Beginnt der Wasserstoff an der Verbrennung Theil zu nehmen, so macht sich, wie man aus der Zusammensetzung der resultirenden Gasgemenge erkennt, das Bestreben geltend, ein nach Molekülen geregeltes Gleichgewicht herzustellen. Gleichwie unter einfacheren Bedingungen, bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen die verbrennenden Gase sich nach Molekülen anordnen, so waltet dieselbe Gesetzmässigkeit auch bei dem complicirteren Vorgange der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Während bei dieser das Spiel der Affinitäten von Kohlen- und Wasserstoff im Ganzen wohl erkannt ist, jedoch klare Vorstellungen über das relative Maass derselben nicht gewonnen werden konnten, enthalten des Vf's. im ersten Theile zusammengestellte Versuche (über die unvollständige Verbrennung von CO- und H-Gemischen) bestimmtere Anhaltspunkte in jener Richtung. Diese einfachsten Vorgänge werden vielleicht zuerst der Lösung des für die Verwandtschaftslehre höchsten Problems fähig sein, welches in der *mechanischen Erklärung der Affinitätserscheinungen* bestehen wird. Gerade die Bedingungen, welche verändernd auf die Affinitäten des Wasserstoffes und Kohlenoxydes wirken, und die, wie anzunehmen ist, auf die verschieden starke Reibung der Gase zurückzuführen sind, weisen auf Ursachen hin, welche in den bewegten Molekülen gesucht werden müssen. Das eingehende Studium solcher modificirender Umstände wird die Erkenntniss von dem Wesen der chemischen Verwandtschaft sicher fördern. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **10**. 273.)

3. Anorganische Chemie.

K. Heumann, Ueber die *Verschlechterung der Farbe des Zinnobers*, verursacht durch Berührung mit Kupfer und Messing. Vor einer Reihe von Jahren hat Karmarsch Untersuchungen veröffentlicht (C.-Bl. 1855. 300), welche den Zweck hatten, die mehrfach in der Technik beobachtete Thatsache aufzuklären, dass beim Drucken mit Zinnober unter Verwendung von Kupferplatten meist braune oder schwärzliche Abdrücke erhalten werden. Auch in der Spielkartenfabrication hat man die Erfahrung gemacht, dass Schablonen von Messingblech zum Malen der Steine oder Augen die Schönheit der Farben sehr beeinträchtigen; das Roth wird nämlich durch den Einfluss des Messings zuerst bräunlich, dann aber — und zwar sehr bald — dunkelbraun und gänzlich unbrauchbar. Karmarsch erkannte sofort, dass diese Farbenveränderung auf der Bildung von Schwefelkupfer beruhen müsse. vermuthete aber, der zur Entstehung nöthige Schwefel stamme von Verunreinigungen des Zinnobers her, „da eine Zersetzung des letzteren unter den hier vorhandenen Umständen (bei gewöhnlicher Temperatur) überhaupt höchst unwahrscheinlich ist, und die chemischen Handbücher in der That keine entsprechend auszulegenden Andeutungen enthalten." Nachdem Vf. nun vor Kurzem nachgewiesen hat (C.-Bl. 1874. 418), dass diese damals noch für höchst unwahrscheinlich gehaltene Zersetzung des Zinnobers in der That stattfindet, schien Karmarsch's Vorschlag, den Zinnober vor der Benützung mit einer Lösung von gereinigter Potasche auszukochen, ziemlich nutzlos, und Vf. wiederholte daher die von K. angestellten Versuche. Zu seiner Verfügung stand ein reiner und von metallischem Quecksilber vollkommen freier Zinnober, welcher, mit Potaschelösung gekocht, diese ganz farblos liess und überhaupt keine nachweisbaren Spuren von Schwefel an dieselbe abgab; trotzdem wurde ein blankes Kupfer- oder Messingblech alsbald mit einer Schicht schwarzen Schwefelkupfers überzogen, wenn man den dreimal mit frischer Lösung ausgekochten und gewaschenen Zinnober mit einem Korkstopfen auf jene Metallstreifen aufstrich. Ganz trockener Zinnober erfordert einen etwas stärkeren Druck; ist er aber mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, so genügt schon ein Aufstreichen mit dem Finger, um das Kupferblech zu schwärzen. Bei stärkerem Reiben mit dem Kork löst sich sofort ein Theil des Ueberzuges vom Metall los, vermischt sich mit dem übrigen Zinnober und ertheilt ihm eine fast schwarze Farbe, während das Kupfer an der mit dem Zinnober in Berührung gewesenen Stelle stark amalgamirt erscheint. Ja man kann sogar mit einem festen Stück sublimirten Zinnobers auf Kupfer- oder Messingblech Schriftzüge ziehen, welche nach dem Abspülen mit etwas Salzsäure in Silberfarbe sichtbar werden. Die durch diese Versuche constatirte leichte Zersetzbarkeit des Zinnobers ist durch Kochen mit Potaschelösung natürlich nicht zu beseitigen. Karmarsch giebt jedoch an, dass es auf zweierlei Art möglich sei, den käuflichen Zinnober von jenen Schwefelverbindungen zu befreien, welche allein die Bildung des Schwefelkupfers

bewirkten: nämlich durch Auskochen mit Potaschelösung oder dadurch, dass man in den mit Wasser zu einem Brei angerührten Zinnober Kupferstückchen bringt, welche jenen Schwefel völlig binden und dem Zinnober somit die Eigenschaft nehmen sollen, noch ferner Kupfer zu schwärzen. Dieses Resultat lässt sich nur dadurch erklären, dass zu den betreffenden Versuchen Zinnobersorten verwendet worden waren, die wirklich ausziehbaren Schwefel enthielten, durch welchen das Kupfer verändert wurde, während der Zinnober sich mit letzterem in keinem so innigen Contact befand, um selbst zersetzt zu werden. Vf. hat dem Beispiel Karmarsch's folgend eine blanke Kupfermünze einige Zeit in einen aus Wasser und Zinnober bestehenden Brei gelegt und gefunden, dass nach dem Abspülen das Metall fast unverändert geblieben war; nur diejenigen Stellen desselben, welche zufällig von dem Glasstab bestrichen worden waren, der zum Aufrühren des Niederschlags gedient hatte, waren schwarz gefärbt. Wo man nur irgend durch Anstossen des Kupferstückes an die Gefässwände unterhalb des Farbbreies eine etwas innigere Berührung des Metalls mit dem Zinnober bewirkte, zeigte sich sofort Schwärzung und Amalgamirung des Kupfers. Die Resultate jener von Karmarsch angestellten Versuche sind demnach nur dadurch möglich gewesen, dass die Kupferstücke in dem Farbbrei völlig ruhig gelegen haben und so nur im Stande waren, freien oder gelösten Schwefel aufzunehmen. Da nun beim Drucken mit Zinnober oder beim Hindurchwalzen und Bürsten desselben durch Schablonen gewiss, an manchen Stellen wenigstens, die zur Zerlegung jener Farbe nöthige innige Berührung mit dem Metall eintritt, so wird die Verschlechterung des Farbtones durch Auskochen des Zinnobers mit Potaschelösung wohl nicht verhindert werden können, wenn auch bei Anwendung dieses Mittels jener Nachtheil vielleicht nicht so augenfällig ist; im Uebrigen wird mit Oel dünn angeriebener Zinnober auch viel weniger stark angegriffen, wie die trockene oder nasse Farbe. Vf. fügt noch bei, dass Eisen den Zinnober nur bei höherer Temperatur zersetzt und deshalb beliebig damit gerieben werden kann, ohne seine Nüance zu beeinträchtigen. Zink zerlegt den Zinnober beim Aufreiben desselben mit Wasser nur wenig, und da das entstandene Schwefelzink weiss ist, so macht sich eine Aenderung der rothen Farbe kaum bemerkbar. Karmarsch erwähnt in einer Anmerkung seiner mehrfach citirten Abhandlung, dass das Auskochen mit Potaschelösung nicht bei allen Zinnobersorten zu empfehlen sei; eine von ihm benützte wurde nämlich durch diese Behandlung stark gebräunt; andere Sorten veränderten dagegen ihre Farbe nicht. Dies erinnert Vf. an eine Probe auf nassem Weg dargestellten Zinnobers, welcher durch Kochen mit verdünnter Salpetdrsäure von beigemengten metallischen Quecksilber befreit werden sollte, dabei aber eine etwas helle Farbe angenommen hatte und, mit Aetzalkalien oder kohlensauren Alkalien oder Ammoniak zusammengebracht, alsbald tief schwarz wurde. Wie sich Vf. später überzeugt hat, entstand in Folge der Einwirkung des gebildeten Quecksilberoxydnitrates auf einen Theil des Zinnobers die weisse Verbindung $2HgS + Hg(NO_3)_2$, welche die rothe Farbe ein wenig heller machte, mit Alkalien zersetzt aber ein schwarzes Gemenge von Quecksilberoxyd mit Quecksilbersulphid lieferte, dessen Farbe das Roth des übrigen Zinnobers bedeutend verdeckte. Vielleicht war der von Karmarsch benützte Zinnober ebenfalls durch Salpetersäure von einem überschüssigen Quecksilbergehalte befreit worden und enthielt daher wahrscheinlich geringe Mengen jener weissen Verbindung, welche durch die Potaschelösung geschwärzt wurde und so das Dunklerwerden der ganzen Farbe verursachte. (Pol. J. 214. 302.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Dworzack, *Baryt unter den Aschenbestandtheilen des ägyptischen Weizens.* Knop hat bereits früher bei der Analyse des Nilschlammes nachgewiesen, dass dieser barythaltig ist. Vf. hat jetzt, nachdem ihm eine neue Quantität Nilschlamm sammt einem Bündel darauf erbauten Weizens zugegangen, beide von Neuem untersucht. Er fand, dass auch diese Probe des Schlammes barythaltig war und dass auch unter den Aschenbestandtheilen des Weizens Baryt enthalten ist. Zugleich ergab sich, dass die Asche des Stengels verhältnissmässig ärmer an Baryt ist als die der Blattorgane, dass also der Baryt ein analoges Verhalten wie der Kalk zeigt, indem dieser in den Blattaschen viel reichlicher als in den Stengelaschen vorzukommen pflegt. (Landwirthschw. Vers.-St. 17. 398.)

A. Rauber, Ueber die *Cohäsion der Knochen.* (Med. C.-Bl. 1874. 881.)

Buchheim, Ueber das *Capsicol.* Das von Buchholz und Braconnot mit Capsicin bezeichnete Princip der Fruchtschale von Capsicum annuum nennt Vf. Capsicol. Es soll eine braunrothe ölige Flüssigkeit von eminent scharfem Geschmacke darstellen, welche auf der Haut Brennen und Entzündung hervorruft. In Wasser löst es sich nur wenig, doch so, dass dasselbe einen scharfen Geschmack annimmt, dagegen leicht in Weingeist, Aether, Chloroform und Petroleumäther. Mit Kalkhydrat erhitzt entwickelt es keine alkalisch reagirenden Dämpfe. In Kalilauge ist die Substanz löslich, doch gelang es nicht, irgend haltbare Verbindungen mit Basen herzustellen. Ein Versuch, die weingeistige Lösung durch Thierkohle zu entfärben, führte zu keinem Resultate. Bei der trockenen Destillation wurde ein völlig von Schärfe freies Destillat erhalten, in welchem ein Aldehyd vorhanden zu sein schien.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildete sich Oenanthylsäure und Korksäure. (Ph. Centralh. 15. 412.)

Joh. Höne, Ueber die Anwesenheit der *Gallensäure im physiologischen Harn*. Der erste Theil der Arbeit enthält eine kritische Besprechung der zur Zeit herrschenden Icterustheorien, sowie der ihnen zu Grunde liegenden Thatsachen und ist im Auszuge nicht recht wiederzugeben. Im zweiten Theile giebt Vf. zunächst über die Frage, auf welchem Wege Gallensäuren am besten nachgewiesen werden, einige Versuche mit Lösungen von gallensauren Salzen. Er gelangte hierbei zu dem Resultate, dass eine annähernd genaue quantitative Bestimmung derselben überhaupt nicht ausführbar ist, für den qualitativen Nachweis aber sich am besten die von Dragendorf angegebene Methode eignet. Sie besteht darin, dass man den Harn ca. 150 Grm. (bei Icterus) mit Salzsäure ansäuert und dann wiederholt mit Chloroform, jedesmal ca. 30 Grm., schüttelt; das Chloroform wird filtrirt, verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen kohlensaurer Natronlösung aufgenommen und damit die Pettenkofer'sche Reaction angestellt. Relativ am vollständigsten ausgefällt werden die Gallensäuren durch Bleiessig, indessen ergaben auch wiederholte Chloroformausschüttelungen von 0,266 Grm. angewendeter Glykocholsäure (Natron) in 100 C.-C. Wasser gelöst, 0,179 Grm., also doch den grössten Theil. Vf. ging nun darauf aus, aus 100 Liter Harn gallensaure Salze in krystallinischer Form darzustellen; dies gelang in der That, indessen erst nach vielfachen Umwegen, wegen deren auf das Original verwiesen werden muss. Die Gallensäuren fanden sich schliesslich in der zur Entfärbung angewandten Kohle, aus der sie durch Extraction mit Alkohol gewonnen wurden. Durch die vorhergehende Behandlung waren sie in Cholsäure übergeführt. Vf. erhielt beim langsamen Verdunsten des erwähnten alkoholischen Auszuges 0,2 Grm. krystallinisch, einen anderen Theil amorph und hält danach die Gegenwart von Gallensäure im normalen Harne für sicher. Dragendorf hat, wie Vf. mittheilt, aus 100 Liter Harn 0,54 Grm. Glykocholsäure erhalten und schätzt die wirklich vorhandene Menge auf 0,7—0,8 Grm. Die von D. angewendete Methode bestand im Wesentlichen in Fällung des alkoholischen Harnextracts mit Bleiessig, Ausziehen dieser Niederschläge mit Alkohol, Zersetzung mit kohlensaurem Natron, Auflösen des glykoholsauren Natrons in Alkohol und Fällen der Lösung mit Aether. Es schied sich dabei ein amorpher Niederschlag aus, der bei wiederholtem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether krystallinisch wurde. Das Natronsalz wurde schliesslich wieder in das Bleisalz übergeführt. Dasselbe gab 20,2 p. c. Bleioxyd (erfordert 19,7 p. c.) und 2,47 p. c. N statt 2,45. Es handelte sich also in der That um Glykocholsäure. — Vf. untersuchte noch ikterischen Harn auf Taurocholsäure; er fand in dem betreffenden ätherisch-alkoholischen Auszuge, den die Gallensäureaction gab, Schwefel (Schwefelsäure nach Verbrennen mit Salpeter) und schliesst daraus auf die Gegenwart von Taurocholsäure. Ebenso erwiesen sich die Chloroformauszüge aus 10 Liter normalem Harne schwefelhaltig. — Anhangsweise erwähnt Vf. noch die von Dragendorf aufgefundene Reaction der Gallensäure mit dem Fröhde'schen Reagens (0.05 molybdänsaures Natron in 1 C.-C. Schwefelsäure); bringt man Gallensäure oder gallensaures Salz in dasselbe hinein, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau. Vorzüge vor der Pettenkofer'schen scheint diese Reaction nicht zu besitzen. (Med. C.-Bl. 1875. 872.)

F. Rupstein, Ueber das Auftreten von *Aceton beim Diabetes mellitus*. Vf. unterwarf den Urin einer an Diabetes mellitus schwer erkrankten 40jährigen Frau 6 Wochen lang der Untersuchung. An jedem Morgen wurde von sämmtlichem im Laufe der letzten 24 Stunden gelassenen Harn das Flüchtigere abdestillirt, das Destillat, mit wenig Schwefelsäure versetzt, wiederum fractionirt und dann nach der Lieben'schen Methode weiter rectificirt. Das bei vierter Destillation erhaltene Product zeigte einen widerwärtig urinösen, nur wenig an Aceton erinnernden Geruch; es war aber brennbar, mischte sich nicht mit Natronlauge, durch die es, ebenso wie durch Schwefelsäure, gebräunt wurde, und gab mit 1 Tropfen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron einen krystallinischen Niederschlag. Von dieser Flüssigkeit ging die erste Fraction bis 67° über; alles unter dieser Temperatur Siedende wurde vereinigt und mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums hingestellt, um das noch zurückgehaltene Wasser und den etwaigen Alkohol zu entfernen; dann im Wasserbade destillirt und mit dem Destillate das Gleiche wiederholt. Das nun bis 60° Uebergehende (ca. 40 C.-C.) hatte einen Acetongeruch und wurde in der Weise zu den Elementaranalysen gebraucht, dass vor jeder einzelnen eine kleine Portion in einem winzigen Fractionirapparate auf dem Wasserbade erwärmt u. das bei 58° Uebergehende verwandt wurde. Ein niedrigerer Siedepunkt konnte nicht erreicht werden. Dieser, sowie das Resultat der Verbrennungen, zeigte mit ausreichender Schärfe, dass es sich in der That um Aceton handele. Durch Erhitzen der Chlorcalciumrückstände auf freiem Feuer wurde eine wesentlich aus Aethylalkohol bestehende Flüssigkeit gewonnen; derselbe wurde in Essigäther verwandelt und dieser nach wiederholter Rectification als solcher durch den Siedepunkt und durch Verbrennungen nachgewiesen. Die erwähnten Elementaranalysen wurden unter der Leitung Liebermann's angestellt. Es ist nun von Gerhardt hervorgehoben worden, dass ein diabetischer Urin, in welchem Aceton enthalten war, resp. sich bildete, zugleich durch eine merkwürdige Reaction sich auszeichnete: er gab nämlich, mit Eisenchloridlösung versetzt, eine tief rothbraune

Färbung. Da der von Geuther entdeckte und von ihm *Aethylendimethylencarbonsäure*, jetzt aber von den meisten Autoren *Aethyldiacetsäure* genannte Körper eine gleiche Reaction giebt und sich ausserdem leicht in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zersetzt, so sprach Gerhardt die Vermuthung aus, dass in jenem Urin diese Säure enthalten sei und das Aceton erst nachträglich in ihr entstände. Nun gab der untersuchte Urin dieselbe Färbung, und Vf. entschloss sich, da ja diese Reaction von einer Menge anderer Körper auch erzeugt werden kann, auf die Gegenwart jener Geuther'schen Säure näher zu prüfen. Da fand sich, dass die durch Fe_2Cl_6 in dem Urine producirte Färbung nicht nur durch Salzsäurezusatz, sondern auch schon durch blosses Kochen* verschwindet; ferner wenn man den frischen, nicht riechenden, aber auf Fe_2Cl_6 reagirenden Urin $^1/_2$ Stunde kocht, so entwickelt sich Acetongeruch, aber die braune Färbung mit Fe_2Cl_6 ist dann nicht mehr zu erzielen. Ueberlässt man den Urin einfach 8—14 Tage sich selbst, so ist ebenfalls der die Reaction bedingende Körper verschwunden. Diese Umstände allein schon machen es sicher, dass es sich hier um die G.'sche Säure handelte, da die von dem Vf. nach G.'s Vorschriften künstlich dargestellte Säure, wenn man sie einem normalen Urine zusetzt, sich genau so verhält und ausserdem kein anderer Körper bekannt ist, der diese Eigenschaften darböte. Jedoch stellte er auch verschiedene Versuche an, diese Säure oder ein Salz derselben aus dem Urin handgreiflich darzustellen; bei der ausnehmend grossen und durch die geringsten Mengen von Wasser noch gesteigerten Zersetzbarkeit dieser Substanz verspricht freilich nur eine Methode Erfolg. Wenn man nämlich eine grössere Menge des Urins, nachdem man einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt hat, mit Aether schüttelt, so geht die Säure in den letzteren über und ist dort durch die bei Zusatz einer ätherischen Eisenchloridlösung entstehende tiefbraune Färbung leicht nachzuweisen. Da die Säure ohne Essigsäure-Zusatz nicht in den Aether übergeht, so ergiebt sich zugleich hieraus, dass sie als Salz im Urine enthalten ist. Das im Urine sich bildende Aceton entsteht demnach durch eine nachträgliche Zersetzung der G.'schen Säure, die sich in Aceton, Alkohol und CO_2 spaltet nach $C_6H_9NaO_5 + 2H_2O_4 = C_3H_6O + C_3H_6O + NaHCO_3$. Es ist daher der geschehene Nachweis des Alkohols im Urin von grosser Wichtigkeit, wenn er auch theilweise einer beginnenden Gährung des Zuckers seinen Ursprung verdankt haben mag. Alkoholische Getränke bekam diese Kranke nicht. Nun hatte aber merkwürdiger Weise auch die Exspirationsluft jener Frau einen dem Aceton höchst ähnlichen Geruch. Leider war sie nicht dahin zu bringen, behufs Feststellung der Gegenwart dieses Körpers durch Müller'sche Ventile zu athmen; man konnte sie nur bewegen, ihre Exspirationsluft eine kurze Zeit durch eine Glasröhre in ein Reagenzglas hineinzublasen, welches in Eis stand. Von der so erhaltenen, mit Speichel vermengten Flüssigkeit wurde die Hälfte abdestillirt und das Destillat mit Jodjodkaliumlösung und schwacher Kalilauge versetzt. Da bildeten sich über Nacht Jodoformkrystalle in beträchtlicher Menge und von grosser Schönheit; eine Reaction, die allerdings nicht nur auf Aceton und Alkohol, sondern auch auf Aldehyd bezogen werden kann. Jedenfalls steht aber der Annahme, dass das Aceton schon im Blute aus der Aethyldiacetsäure sich bilde, gar nichts entgegen; denn erstens können kleine Mengen Aceton im frischen Urin enthalten sein, auch wenn man sie nicht riecht; und zweitens würde das Fehlen des Acetons, welches bei 58° siedet, nicht auffällig sein, wenn man bedenkt, dass das bei 62° siedende Chloroform, selbst wenn der Athem stark nach demselben riecht, nie im Urin nachzuweisen ist. Von Elementarwirkungen des Acetons hebt Vf. noch hervor, dass es das menschliche Blutserum coagulirt und dass es, auch wenn man es mit $^3/_4$procent. Kochsalzlösung vermischt, die menschlichen Blutkörperchen auflöst. Letzterer Umstand gab Veranlassung, bei Thieren auf etwa durch Acetoninjection entstehende Melliturie zu untersuchen. Weitere Mittheilungen darüber werden in Reichert's u. du Bois Archiv erfolgen. (Med. C.-Bl. 1874. 865.)

7. Analytische Chemie.

v. Pettenkofer, Ueber *Ozonbestimmung* in der Luft. Bis jetzt gebricht es immer noch an einer Methode, den Ozongehalt in der atmosphärischen Luft auch nur annähernd richtig zu messen; die bisherigen Methoden sind mehr Ozonoskope als Ozonometer. Für einen Hauptmangel hält es Vf., dass bei dem bisher üblichen Aussetzen von Ozonpapieren an die Luft die Menge Luft, welche in einer bestimmten Zeit darüber gestrichen ist, ohne alle Berücksichtigung bleibt. Vf. glaubt, dass es von diesem Umstande von zu geringer Ventilation herrühre, dass man in geschlossenen Wohnräumen nie eine Ozonreaction erhalte. Wolffhügel hat auf des Vf.'s Veranlassung hin untersucht, wie viel Luft aus dem Freien und wie viel aus einem Gebäude man braucht, um eine Ozonreaction auf Jodkaliumkleisterpapier hervorzubringen. 1000 Liter Luft aus dem Freien gaben stets schon sehr deutliche

* Namentlich wenn man eine durch Erhitzen gebräunte und dann verdünnte Eisenlösung anwendet; im Uebrigen dagegen eignete sich zur Anstellung der Reaction besser eine kalt bereitete u. bis zur Rheinweinfarbe verdünnte Sol. ferri sesquichlorati.

Reactionen, aber Luft aus verschiedenen, selbst ganz unbewohnten und zuvor wohl gelüfteten Zimmern des physiologischen Instituts in München brachte nicht die geringste Reaction hervor, selbst wenn 10- und 12,000 Liter über das Ozonpapier gestrichen waren. Diese Thatsache ist um so auffallender, als bekanntlich die Luft in Zimmern auch bei wohl verschlossenen Thüren und Fenstern beständig wechselt, wenn auch in geringerem Grade. Wolffhügel hat den Mangel an Ozon, wenigstens den Mangel der Ozonreaction, auch in der Grundluft nachgewiesen, zu deren Beobachtung namentlich auf ihren Kohlensäuregehalt eine Station in dem Laboratorium des physiologischen Institutes zu München eingerichtet ist. Die Luft nur 1 Meter tief unter der Oberfläche des dortigen Kiesbodens bringt keine Reaction hervor, selbst wenn man sie Tage lang über Jodkaliumkleister führt. Da wir in unseren Wohnungen für gewöhnlich also ohne Ozon in der Luft leben, so kann ein etwas grösserer oder geringerer Gehalt in der freien Luft jedenfalls von keinem grossen directen Einflusse auf unser Befinden sein. Damit soll aber nicht gesagt sein, dass der Ozongehalt der freien Atmosphäre nicht eine höchst wichtige Rolle im gesammten Haushalte der Natur spiele; hier will Vf. hauptsächlich nur darauf aufmerksam machen, dass uns vorerst noch eine Methode mangelt, die Schwankungen im Ozongehalte der Luft genau zu bestimmen und dass nach einer solchen zu suchen sei. (Pol. Notizbl. **29**. 364.)

R. Böttger, Ueber Untersuchung von *Wasser in Bezug auf seine Trinkbarkeit*, unter Berücksichtigung von Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure. Vf. giebt eine Vorschrift zur Anfertigung einer lange haltbaren, der Schimmelbildung nicht unterworfenen jodcadmiumhaltigen Stärkelösung an, zeigt die Nachweisung der Anwesenheit von Ammoniak durch das Nessler'sche Reagens, von salpetriger Säure durch jodcadmiumhaltige Stärkelösung, endlich die Anwesenheit von Salpetersäure durch Reduction derselben durch Cadmium und verdünnte Schwefelsäure zu salpetriger Säure und Nachweisung dieser durch Jodcadmiumstärkelösung. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 186.)

H. Hager, *Trennung der Essigsäure von Ameisensäure* und anderen flüchtigen Säuren. Auf der völligen Flüchtigkeit des Ammonacetates bei einer Wärme von 98—100° C. beruht die Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure, Valeriansäure, Carbolsäure etc. Der Gegenstand fand eine praktische Anwendung bei Untersuchung eines Räucheressigs, resp. des Destillates aus demselben, in welchem Essigsäure, Carbolsäure, Ameisensäure (wahrscheinlich Zersetzungsproduct aus gegenwärtigem Chloralhydrat) vorhanden waren. Das Destillat wurde mit Aetznatron bis zur schwachen alkalischen Reaction versetzt, durch Abdampfen auf ein geringes Volum gebracht, dann in einer Retorte mit einem äquivalenten Quantum Ammonsulphat und etwas freiem Aetzammon versetzt und aus dem Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Retortenbauch war zu $^2/_3$ seiner Höhe in das Wasserbad eingesetzt. Die Destillation ging leicht von Statten, so lange als sich am Retortenmunde Tropfen sammelten. Eine besondere Kühlung der Vorlage war nicht nöthig. Das Destillat enthielt neben Ammon alle Essigsäure und nur starke Carbolsäure, aber keine Ameisensäure. (Pharm. Centralh. **15**. 397.)

M. Burstyn, *Nachweis von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Maschinenölen*. Bekanntlich versetzt man oft Olivenöl, welches als Schmiermaterial verwendet werden soll, mit Terpentinöl oder Rosmarinöl in der Absicht, es für die Arbeiter ungeniessbar zu machen. Ob Terpentinöl auch zur Verfälschung des Olivenöles benützt wird, ist wenigstens nicht bekannt. An den Chemiker tritt daher nicht selten die Aufgabe heran, den Nachweis zu liefern, ob in einem gegebenen Olivenöle solche Zusätze vorhanden sind oder nicht. Die gewöhnlichen Reactionen genügen nicht, da die zugesetzten Mengen immer nur sehr geringe sind, und etwa auftretende Erscheinungen durch die Gegenwart des Fettes verdeckt werden. Selbst die nach Vf.'s Ueberzeugung empfindlichste Reaction auf Terpentinöl — nämlich Bläuung von Jodkaliumstärke — versagt ganz, wenn das Terpentinöl nur einige Zeit mit dem Olivenöle in Berührung war, da der Ozongehalt des ersteren eine Oxydation des fetten Oeles herbeiführt und natürlich nicht mehr zersetzend auf das Jodkalium einwirken kann. Einige Stunden nach erfolgtem Zusatze tritt indessen die Reaction noch recht deutlich hervor, wenn man das fragliche Oel mit einer Lösung von Jodkaliumstärke schüttelt, und der Gehalt desselben nicht weniger als 0,5 Volumprocente beträgt. Oft vorgekommene Fälle veranlassten den Vf., nach einer schärferen Methode zu suchen, welche er hier mittheilt, nachdem sie sich bei wiederholter, sorgfältiger Prüfung als vollkommen zuverlässig erwiesen hat. Versetzt man nämlich Olivenöl mit dem gleichen Volumen 90procentigem Alkohol und schüttelt tüchtig durch, so gehen neben einer ganz geringen Menge des fetten Oeles nur die vorhandenen freien Säuren in die alkoholische Lösung über. Ist jedoch in dem vorliegenden Olivenöle Terpentinöl oder Rosmarinöl enthalten, so gelangen auch diese zum weitaus grössten Theile in die Lösung. Nach einigen Stunden Ruhe scheidet sich die alkoholische Lösung vollkommen klar über dem Oele ab und kann nun abgehoben u. weiter untersucht werden. Um das Terpentinöl etc. von den gelösten Säuren zu trennen, unterwirft man die alkoholische Lösung einer Destillation im Wasserbade. Mit den Alkoholdämpfen gehen auch Dämpfe des flüchtigen Oeles mit über, und es findet sich dessen grösste Menge namentlich in den ersten Destillationsproducten. Von der gelösten Oelsäure und

den fetten Säuren geht, wie vorauszusehen war, nichts in das Destillat über, wovon man sich durch die Reaction desselben überzeugen kann, die vollkommen neutral ist, während der Destillationsrückstand stark saure Reaction zeigt. Man hat es also im Destillate mit einer reinen alkoholischen Lösung des flüchtigen Oeles zu thun, dessen Gegenwart nun leichter nachgewiesen werden kann. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung mit Wasser, so erfolgt Trübung, wenn nicht weniger als 0,1 Volumprocente des flüchtigen Oeles im Alkohol gelöst sind. Bei Gegenwart geringerer Mengen desselben tritt keine Trübung mehr ein. Giebt man aber zu einer solchen verdünnten Lösung von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Alkohol einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich an der Trennungsschichte beider Flüssigkeiten sofort eine deutlich rosenrothe Färbung, welche man am besten wahrnimmt, wenn man das Probirgläschen gegen ein weisses Papier hält. Die letztere Reaction ist sehr empfindlich und ist noch ganz entschieden wahrnehmbar, wenn die alkoholische Lösung nicht mehr als ein Zehntausendstel Terpentinöl oder Rosmarinöl enthält. Bei Gegenwart grösserer Mengen des flüchtigen Oeles fällt die Schwefelsäure als rosenrothe Flüssigkeit zu Boden. Auch bei frisch bereiteten Lösungen von ozonreichem Terpentinöle in Alkohol versagt die Reaction mit Jodkaliumstärke, da in diesem Falle sogleich Essigsäurebildung eintritt. Ein Unterschied in der Reaction konnte wenigstens bei dem Rosmarinöle, das mir bei den Versuchen zu Gebote stand, nicht beobachtet werden; höchstens eine etwas schwächere Nüancirung des Roths. Das Rosmarinöl enthielt eben eine nachweisbare Menge Terpentinöl. Zur Erprobung der Methode wurden reines Olivenöl und solches, das mit Terpentinöl oder Rosmarinöl in mehrfach abgeänderten Verhältnissen versetzt war, in der oben angegebenen Weise behandelt. Das alkoholische Destillat, welches von der Waschung reiner Oele herrührte, zeigte weder eine Trübung auf Zusatz von Wasser, noch erfolgte mit Schwefelsäure die oben beschriebene Reaction. Dagegen gab das Destillat, welches von der Waschung solcher Oele herrührte, die zuvor mit Terpentinöl oder Rosmarinöl versetzt waren, bei Verdünnung mit Wasser eine Trübung, wenn die zugesetzte Menge des flüchtigen Oeles nicht weniger als 0,3 Volumprocente des fetten Oeles betrug; bei Anwesenheit geringerer Mengen des flüchtigen Oeles blieb die Trübung zumeist aus; es erfolgte aber die Reaction mit Schwefelsäure noch ganz deutlich, wenn das Oel 0,05 bis 0,02 Volumprocente Terpentinöl oder Rosmarinöl enthielt. Die letztere Menge ist so ziemlich als Grenze der Reaction anzusehen. Es wird in diesem Falle die Reaction auch nur bei den ersten Destillationsproducten von Erfolg sein. Welches von den flüchtigen Oelen vorliegt, muss durch den Geruch entschieden werden, welcher besonders deutlich hervortritt, wenn man die ersten Destillationsproducte reichlich mit Wasser versetzt. Dass auch die Gegenwart anderer flüchtiger Oele in Olivenöl nachgewiesen werden kann, ist selbstverständlich. (Pol. J. **214**. 300.)

Braun, *Nachweis von Traubenzucker in Rohrzuckerlösungen*. Die mit etwas Natronlauge versetzte Zuckerlösung wird auf etwa 90° C. erhitzt, mit einigen Tropfen Pikrinsäurelösung versetzt und zum Kochen gebracht. Rohrzucker wirkt hierbei nicht verändernd auf die Pikrinsäure; Traubenzucker dagegen verwandelt sie in Pikraminsäure, welche bei verdünnten Traubenzuckerlösungen diese röthlich färbt, concentrirtere erscheinen intensiv blutroth. Ausser von Traubenzucker wird diese Erscheinung auch von Milchzucker und Fruchtzucker hervorgerufen. — **R. Böttger** giebt hierzu noch folgende Notiz. Seinen Erfahrungen zu Folge führt man den Versuch am zweckmässigsten in der Art aus, dass man zu ca. 20 C.-C. der zu prüfenden Flüssigkeit 1 Tropfen einer wässerigen conc. Lösung von Pikrinsäure fügt, das Ganze bis zum Siedepunkte erhitzt und dann 3 Tropfen Aetznatronlösung von mässiger Concentration zusetzt; in kurzer Zeit erfolgt dann bei Anwesenheit von Traubenzucker eine Rothfärbung. (Pol. Notizbl. **29**. 365.)

A. Heints, Die *Zuckerbestimmung der Rüben*. (Pol. J. **214**. 317.)

Mellies, Verfahren zur Erkennung des in den *Rothweinen* enthaltenen *Farbstoffes*. In eine Glasröhre von ungefähr 20 C.-C. Inhalt, die an dem einen Ende geschlossen ist, giesst man 5—6 C.-C. des zu prüfenden Weines und fügt demselben bis zu $^3/_4$ des Rauminhaltes Aether bei. Nach einigen Minuten steigt der Aether an die Oberfläche des gefärbten und nicht gefärbten Weines. Erscheint der Aether gelb gefärbt und nimmt er durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak eine hochrothe Färbung an, so ist dem Weine Campecheholz zugesetzt. Färbt der Aether sich röthlich bis ins Violette und behält er selbst bei Zugabe von sehr viel Ammoniak diese Färbung bei, so enthält der Wein Färbermoos. Verliert der roth gefärbte Aether, wenn er mit Ammoniak vermischt wird, seine rothe Farbe, ohne ins Violette überzugehen, so ist nur der natürliche Farbstoff des Weines (Oenolin) vorhanden. Verliert der roth gefärbte Aether mit Ammoniak seine Farbe, ohne dass letzteres sich selbst färbt, so ist dem Weine Fuchsin beigefügt. In dem Falle endlich, wo der Aether ungefärbt aufsteigt, nimmt man eine neue Portion des zu prüfenden Weines und giesst das Zweifache seines Volumens Wasser und das halbe Volumen Ammoniak hinzu. Nimmt der Wein eine braunrothe Färbung an, so enthält er Cochenille; färbt er sich dagegen grün, so kann man annehmen, dass keine der angeführten Substanzen darin enthalten ist. (Pol. C.-Bl. **28**. 1439.)

8. Technische Chemie.

P. Thibault, Ueber die *Gewinnung des Jods*, welches sich bei der *Fabrication von sogen. Superphosphate* aus gewissen natürlichen Phosphaten entwickelt. (Polyt. C.-Bl. 28. 1357.)

Rühlmann, Beitrag zur Geschichte der *Wasserpumpenerfindung*. (Mittb. d. hannov. Gew.-Ver. 1874. 228.)

Lunge, Ueber die neuesten Fortschritte in der *Sodafabrication* unter besonderer Berücksichtigung der englischen Anlagen. Vortrag gehalten vor der Breslauer Naturforscherversammlung. Der Vortragende erwähnt unter Angabe von Zahlen und unter Vorlage eines Planes zunächst einige Abänderungen in der Darstellung der Schwefelsäure durch Anwendung von kupferhaltigen Pyriten, sowie des in England allgemein verbreiteten Glover'schen Thurmes, geht alsdann näher auf die Fabrication von Soda, unter Berücksichtigung des Leblanc'schen Verfahrens, des sogen. Ammoniakprocesses, sowie des Verfahrens, nach welchem zunächst schwefelsaures Natron durch Einwirkung von schwefliger Säure u. Luft auf Chlornatrium erhalten wird, ein. Was die Chlorkalkfabrication anlangt, so ist die Entwickelung von Chlor aus natürlichem Braunsteine fast allgemein aufgegeben; nur 10,000 Tonnen werden jährlich noch auf diese Weise dargestellt. Auch der Deacon'sche Process ist wenig mehr in Anwendung, dagegen kommt der Weldon'sche Process immer mehr in Aufnahme; 60,000 Tonnen Chlorkalk werden nach diesem Processe in England dargestellt. Ausserhalb England arbeitet in Belgien und Deutschland je eine Fabrik, in Frankreich drei Fabriken (eine vierte ist im Bau begriffen) nach dem Weldon'schen Verfahren. (Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 93.)

Im Bereiche der ersten Fabrication, welche in diesen Kreis gehört, derjenigen der Schwefelsäure, ist nur zu bemerken, einmal, dass in England die kupferhaltigen Pyrite alle anderen Schwefelquellen verdrängt haben, weil ihre Abbrände sowohl auf Kupfer als auf Eisen verhütet werden, und dass der Glover'sche Thurm ganz allgemeinen Eingang gefunden hat. Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Schwefelsäure-Fabrication ganz aus dem Kreise der Soda-Fabrication eliminirt werden wird, da das Hargreaves'sche Verfahren (directe Darstellung von Natriumsulphat durch Einwirkung von SO_2 und atmosphärischer Luft auf NaCl) sich in England völlig bewährt hat und schon in 4 Fabriken im Grossen ausgeführt wird; 3 sind im Bau begriffen. In der eigentlichen Soda-Fabrication herrscht die Leblanc'sche Methode ganz allgemein; nur 2 kleine Fabriken nach der Ammoniakmethode sind im Bau oder in den ersten Anfängen des Betriebes, aber das Gros der englischen Fabrikanten will nichts davon wissen. Bei dem gewöhnlichen Verfahren haben sich die rotirenden Sodaöfen durch alle Schwierigkeiten hindurch gekämpft; sie werden immer mehr eingeführt, namentlich in allen neuen Fabriken, und die Verdrängung der mit Handarbeit betriebenen Sodaöfen ist in England nur eine Frage der Zeit. In der Chlorkalk- (u. chlorsauren Kali-) Fabrication ist die völlige Verdrängung der alten (Braunstein-) Methode noch viel näher bevorstehend; von den neueren Methoden wird diejenige von Dunlop nur in der Ursprungsfabrik zu St. Rollox bei Glasgow, aber nicht einmal in der grossen neuen Filiale derselben Fabrik bei Newcastle ausgeführt, wo das Weldon'sche Verfahren in Betrieb ist. Die Quantitäten des in diesem Jahre noch in England fabricirten Chlorkalkes und chlors. Kalis (das letztere = 7 Chlorkalk angenommen) sind:

Mit Braunstein gemacht (abgesehen von dem bei dem Weldon'schen Verfahren zur Ergänzung des Verlustes verbrauchten)	10,000	Tonnen	à 20 Ctr.
Zu St. Rollox gemacht (meist nach Dunlop)	10,000	„	à 20 „
Nach dem Deacon'schen Verfahren	5,000	„	à 20 „
Nach dem Weldon'schen Verfahren	60,000	„	à 20 „
	85,000	Tonnen	à 20 Ctr.

Die Wahl lag von jeher nur zwischen dem Weldon'schen und Deacon'schen Verfahren, und man darf jetzt sagen, dass die Entscheidung für das erstere ganz unzweideutig ist, trotz der grossen Versprechungen des Letzteren. In England sind 12 Fabriken nach Deacon gebaut worden, aber davon sind 7 schon wieder ganz ausser Betrieb, 5 nur in ganz lückenhaftem Betriebe. 7 Fabriken sind schon wieder zu Weldon zurückgekehrt und keine einzige Fabrik hat mehr als die Hälfte der Zeit arbeiten können. Das Misslingen dieses sonst so schönen und vielversprechenden Verfahrens beruht auf dem allmäligen Aufhören der Wirkung der mit Kupfervitriol getränkten Thonkugeln, welches bis jetzt nicht hat überwunden werden können. Ausserhalb Englands existiren nur 2 Fabriken nach Deacon, beide in Deutschland und erst seit Kurzem in Betrieb.

Nach Weldon existiren in England:

In Betrieb	32	Fabriken	mit 54	Oxydationsthürmen
Im Bau	15	„	„ 23	„
	47	Fabriken	mit 77	Oxydationsthürmen

welche 80,000 Tonnen per Jahr produciren sollen, aber eine Capacität von 150,000 Tonnen haben. Projectirt sind weitere 8 bis 9 Fabriken. In Belgien existirt 1 Fabrik; in Frankreich 3 im Bau, 1 projectirt; in Deutschland 1 oder 2. Die Production der besten englischen Fabriken ist:

1 Tonne (20 Ctr.) 35 p. c. Chlorkalk auf 56½—58 p. c. Kochsalz mit Muffelöfen,
1 „ „ „ 69 do. mit Flammöfen (ohne Benutzung der Ofensäure in diesem Falle.)

(Tagebl. d. 47. Naturf.-Vers. etc. 1874. 178.)

G. Wolff, Beobachtungen über das *Goldvorkommen* und die *Goldgewinnung* in Neu-Seeland. (Oesterr. Ztschr. **22**. 456. 463. 477.)

G. Kazetl, Beschreibung eines Verfahrens, direct aus Eisenerz oder eisenhaltiger Schlacke ohne Hohofenprocess *schmiedbares Eisen und Stahl* zu erzeugen. Dieses Verfahren, auf welches Vf. ein Patent genommen hat, besteht in einer Reduction von geschmolzenem Eisenerze mittels Einleitung von reducirenden Gasen, besonders Kohlenoxyd. (Oesterr. Ztschr. **22**. 475.)

Th. Schlumberger, Ueber die *galvanische Verkupferung gusseiserner Walzen* für den Zeugdruck. Im J. 1862 versuchte L. Huguenin zuerst die galvanische Verkupferung gusseiserner Walzen, welche mit dem Pantographen gravirt werden sollten. Das Haus Schlumberger setzte diese Versuche fort und verkupferte einige Hundert gusseiserne Walzen, von denen ein grosser Theil 5 bis 6 Mal gravirt und ohne Nachtheil abgeschliffen u. abgedreht wurde. Indessen wurde das Verkupferungsverfahren nicht allgemein angewendet, weil bei der Verkupferung der Walzen zu viel Vorsichtsmaassregeln nöthig sind, und trotzdem das Gelingen nicht immer sicher ist. Dass man dieses Verfahren — nicht blos in Mülhausen, sondern wohl allgemein — verlassen hat, rührt auch besonders davon her, dass die Graveure behaupten, das Kupfer hafte nicht genügend am Eisen. Bei dem Drucke der Molette erleidet die Walze nämlich eine Art Streckung, welche beide Metalle trennt. Die Walzen aus massivem Kupfer sind auch härter und dichter, da sie gehämmert und gezogen werden. Einen grossen Vortheil sollten die galvanischen Walzen dadurch bieten, dass man sie stets auf ihrem ursprünglichen Durchmesser erhalten konnte. Dies ist indessen illusorisch, da die Kosten des Verkupferns zu beträchtlich sind. Dagegen behalten die zu dünn gewordenen Walzen aus Kupfer immer ihren Werth, während die umzuschmelzenden galvanischen Walzen fast werthlos sind. Nach dem Ausspruche der Zeugdrucker vertragen die gewöhnlichen Walzen den Druck der Molette; die Walzen aus Gusseisen krümmen sich aber und brechen sogar. Wird eine gewöhnliche Walze beschädigt, so hilft man mit dem Polirstahle oder einem Pfropfen aus Kupfer nach. Dies geht bei galvanischen Walzen nicht; denn das Kupfer wird unter dem Polirstahle gedehnt und seine Adhärenz zerstört. Beim Verschlusse der Löcher mit Kupferpfropfen wird das Eisen verletzt, dessen Bloslegung die Farben verändert. Die Gravirung galvanischer Walzen leistet auch nicht so gut Widerstand; die Rakeln verkupfern sich und arbeiten dann nicht mehr gut.

Zum Verkupfern gusseiserner Walzen werden dieselben in einer concentrirten alkalischen Lösung abgebeizt, mit Wasser gewaschen und abgefeilt. Die nunmehr glänzende Walze nimmt den Hauch des Athems an und wird, wenn dies der Fall, in folgendes Bad gebracht. 1. 12 Thle. Wasser, 1 Thl. Kupfervitriol; 2. 16 Thle. Wasser, 3 Thle. Cyankalium, 4 Thle. Soda, 2 Thle. Glaubersalz. Beide Flüssigkeiten werden nach dem Auflösen der Salze gemischt. In diesem Bade wird die Walze 24 Stunden lang dem Einflusse von 6 Batterie-Elementen ausgesetzt. Die mit einem dünnen Häutchen von Kupfer überzogene Walze wird gewaschen, gebürstet, mit Bimssteinpulver gerieben und, wenn das Gusseisen dabei stellenweise wieder erscheint, in das Bad zurückgebracht, bis die ganze Oberfläche derselben mit Kupfer überzogen ist. Die Walze wird dann in vielem Wasser gewaschen u. mit einer Kupfervitriolauflösung von 20° B., welche auf je 150 Lit. ½ Lit. Schwefelsäure enthält, abgespült. Darauf bringt man sie so lange in diese saure Kupferlösung, bis der Kupferniederschlag dick genug ist. Dabei wird die Walze jeden Tag um ein Viertel gedreht. Bei einem Strome von 4 Elementen und 18° C. sind zur Ablagerung von ¾ Mmtr. Kupfer 3 bis 4 Wochen nöthig. Um die Batterien theilweise zu vermeiden, bringt man auf jede Seite der Walze symmetrisch poröse Gefässe, welche durch einen Metalldrath verbunden sind u. eine Zinkbarre in verdünnter Schwefelsäure enthalten. Auf diese Weise bildet die Walze eine der Anoden. Um die Kupferlösung stets in gleicher Concentration zu erhalten, schüttet man Kupfervitriolkrystalle und Kupferblechschnitzel hinein. (Pol. C.-Bl. **28**. 1435.)

B. Jegel, Verfahren zur *Darstellung von Fuchsin* ohne Anwendung von Arsensäure. Vf. hat zur Oxydation des Anilins Salpetersäure anzuwenden versucht. Stellt man salpetersaures Anilin unter Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure dar, so hat dasselbe selbst nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser grosse Neigung zur freiwilligen Zersetzung. Es stösst stechend riechende Dämpfe aus und verwandelt sich zum Theil in eine schwarze, in Wasser unlösliche Masse. Wird das salpetersaure Anilin dagegen aus Anilin umkrystallisirt, so ist es beständig und wird auch in farblosen Krystallen erhalten.

Erhitzt man salpetersaures Anilin mit Anilin, so entsteht eine tief veilchenblaue Verbindung neben einer geringen Menge Fuchsin. Die veilchenblaue Verbindung scheint eine eigenthümliche Basis zu sein. In conc. Schwefelsäure löst sie sich ähnlich wie Indigo; die Lösung schillert aber roth. In Wasser ist die veilchenblaue Verbindung unlöslich; dagegen löst sie sich in Weingeist und auch in conc. Salzsäure. Säuren ändern die violette Farbe der Verbindung in Blau um. Alkalien schlagen sie aus der Lösung in Säuren wieder in violetten Flocken nieder. Die saure Lösung färbt Wolle schön graublau. Wendet man anstatt Anilin salzsaures Anilin an, so entsteht vorwiegend Fuchsin und nur eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen blauen Farbstoffes. Bei dem von dem Vf. angewendeten Anilin zeigte sich als das günstigste Verhältniss folgendes: 1 Theil Anilin wurde mit Salpetersäure gesättigt, 10 Theile desselben Anilins wurden mit Salzsäure gesättigt; beide Flüssigkeiten wurden heiss, wie sie von der Mischung mit Säure waren, zusammengegossen und dann erhitzt. Anfänglich färbte sich die Flüssigkeit veilchenblau und stiess Wasserdämpfe aus. Später kochte die Flüssigkeit nicht mehr stossweise und es entwichen dicke, weisse, brennbare Dämpfe. Nachdem die Entwickelung dieser Dämpfe eine Weile gedauert hat, ist die Masse in eine Fuchsinschmelze mit metallischem Glanze umgewandelt. Beim Auskochen dieser Schmelze mit Wasser löst sich das Fuchsin auf, während ein blauer Farbstoff ungelöst bleibt. (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1871. 184; Pol. C.-Bl. **28**. 1371.)

W. F. Gintl, *Appreturmittel* und *Harzproducte* auf der Wiener Weltausstellung 1873 Leimfabrication und Verwerthung der Nebenproducte. (Pol. J. **214**. 294.)

Ueber den Düngerwerth der nach dem Liernur'schen Systeme gewinnbaren Cloakenmassen,

von

Prof. Dr. Wilh. Gintl.

Es ist seit der Einführung des unstreitig in hygieinischer Beziehung äusserst schätzenswerthen Liernur'schen Systems viel über den Werth und Unwerth der hierbei gewinnbaren Cloakenmassen debattirt worden und sehr differente Meinungen über diese Frage sind hier und dort zu Tage getreten. Fragen solcher Art lassen sich kaum durch Arbeiten am Schreibtische lösen und die scharfsinnigsten Argumente haben meist wenig Werth in Dingen, wo Thatsachen allein entscheiden. Es dürfte demnach nicht uninteressant sein, wenn ich im Folgenden zu den schon bekannt gewordenen Thatsachen auf diesem Gebiete einige hinzufüge, welche mir geeignet scheinen, ziemlich sichere Anhaltspunkte für weitere Folgerungen zu bieten, die einer verlässlichen Werthbestimmung näher kommen lassen möchten.

Ich habe in den Jahren 1870 und 1871, theilweise auch 1872, vielfach Gelegenheit gehabt, Proben der Cloakenmassen zu untersuchen, welche aus den auf das L.'sche Abfuhrsystem eingerichteten Kasernen zu Prag stammten. Die der Analyse unterworfenen Proben bestanden aus der möglichst frischen Mischung von Dejecten, wie sie bei der Exhaustion der Cisternen erhalten wurden.

Es wurden solche Proben zu den verschiedensten Jahreszeiten und andererseits sowohl nach Arbeits- als auch nach Ruhetagen entnommen, um den Einfluss kennen zu lernen, den die jeweilige Jahreszeit, sowie die an Ruhetagen nicht unwesentlich geänderten Verhältnisse im Kasernenleben auf die Zusammensetzung der Cloakenstoffe auszuüben vermögen.

Da es zu weit führen würde, die Resultate sämmtlicher diesfalls von mir ausgeführter Analysen aufzuführen und bei der ziemlich nahen Uebereinstimmung in der Zusammensetzung von unter ähnlichen Verhältnissen entnommenen Proben auch überflüssig wäre, begnüge ich mich damit, im Nachstehenden einige dieser Ergebnisse anzuführen und wähle hierbei nur diejenigen, welche entweder gewissermaassen Grenzwerthe nach der einen oder der anderen Richtung darstellen oder aber die häufiger beobachteten Zusammensetzungsverhältnisse, also gewissermaassen Mittelwerthe repräsentiren.

A. Probe aus dem Monate Januar 1870, nach einem Sonntage gesammelt. Wassergehalt 89,75 p. c., Trockensubstanz bei 110° trocken 10,25 p. c., mit Stickstoff 0,841 p. c., Natron 0,507 p. c., Kali 0,139 p. c., Phosphorsäure 0,337 p. c., Sonstiges* in Summa 1,010 p. c.

B. Probe aus dem Monate April 1870, nach einem Wochentage gesammelt. Wasser 91,694 p. c., Trockensubstanz bei 110° C. trocken 8,178 p. c., mit Stickstoff 0,795 p. c., Aschenbestandtheile 1,531 p. c., worin Kali 0,110 p. c., Natron 0,493 p. c., Phosphorsäure 0,284 p. c.

C. Probe aus dem Monate Juli 1870, nach einem Wochentage gesammelt. Wasser 92,984 p. c., Trockensubstanz bei 110° C. trocken 7,016 p. c., mit Stickstoff 0,832 p. c., Aschenbestandtheile 1,701 p. c., darin Kali 0,119 p. c., Natron 0,310 p. c., Phosphorsäure 0,298 p. c.

D. Probe aus dem Monate Mai 1871, nach einem Sonntage gesammelt. Wasser 95,24 p. c., Trockensubstanz bei 110° C. 4,76 p. c, mit Stickstoff 0,529 p. c., Aschenbestandtheile 1,380 p. c., worin Kali 0,184 p. c., Natron 0,3072 p. c., Phosphorsäure 0,1617 p. c.

E. Probe aus dem Monat Mai 1871, nach einem Wochentage gesammelt. Wasser 93,06 p. c., Trockensubstanz bei 110° C. 6,94 p. c., mit Stickstoff 0,688 p. c., Aschenbestandtheile 1,640 p. c., darin Kali 0,204 p. c., Natron 0,385 p. c., Phosphorsäure 0,2299 p. c.

Von diesen Ergebnissen repräsentiren die sub Tab. *A* und *D* aufgeführten, welche sich beide auf die nach Sonntagen gesammelten Proben beziehen, die äussersten Grenzwerthe, die ich beobachtet habe, die sub *C* und *E* aufgeführten, diejenigen Mittelwerthe, welche mir hinsichtlich des Wassergehaltes, Aschengehaltes und Stickstoffgehaltes am häufigsten vorgekommen sind und zwar ohne dass ich diesbezüglich einen besonders bemerkenswerthen Einfluss der Jahreszeiten hierauf wahrgenommen hätte.

Stellt man diese Werthe übersichtlich zusammen, wie folgt:

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
	Sonntag	Wochentag	Wochentag	Wochentag	Sonntag
Wasser	89,75	91,694	92,984	93,06	95,24
Stickstoff	0,841	0,795	0,832	0,668	0,529
Asche	1,993	1,531	1,701	1,640	1,380
Kali	0,139	0,110	0,119	0,204	0,184
Natron	0,507	0,493	0,310	0,385	0,307
Phosphorsäure	0,337	0,284	0,298	0,229	0,161

so zeigt sich, dass abgesehen von kleineren Abweichungen der Stickstoffgehalt ziemlich innerhalb der Grenzen 0,8 und 0,6 p. c., der Phosphorsäuregehalt zwischen 0,2—0,3, der Kaligehalt zwischen 0,1—0,2, der Natrongehalt zwischen 0,3—0,5 schwankt und dass, wenn man die excessivsten Fälle ausschliesst, der Mittelwerth betragen würde

für Wasser	=	92,5 p. c.
„ Stickstoff	=	0,771 p. c.
„ Phosphorsäure	=	0,270 p. c.
„ Kali	=	0,144 p. c.
„ Natron	=	0,396 p. c.
„ Gesammtasche	=	1,624 p. c.

*Unter „Sonstiges" sind die übrigen für die Beurtheilung des Düngerwerthes nicht wesentlich in Frage kommenden Mineralbestandtheile zu verstehen, als welche nachgewiesen werden konnten: Eisenoxyd, Thonerde, Spur Mangan, Kalk, Magnesia, Kieselerde, Spur Kupfer, dann Schwefelsäure, Chlor, Kohlensäure.

Es sind dies Zahlen, welche in der That auch den in der Mehrheit der Fälle beobachteten Zusammensetzungs-Verhältnissen der Cloakenmassen nahe kommen.

Der Grund der in einzelnen Fällen beobachteten erheblicheren Abweichungen ist in dem concreten Falle, wo es sich wie hier um die Dejecte aus Kasernen handelt, unschwer einzusehen, wenn man erwägt, dass hier die bestimmte Kost, welche grösseren Abtheilungen gleichartig verabreicht wird, eine gleichartige Veränderung in der Zusammensetzung dieser Massen herbeiführen und also einzelne Bestandtheile erhöht, andere erniedrigt erscheinen lassen muss, dass ferner die zumal an Nachmittagen und namentlich an Sonntagen massenhaftere Excursion der Mannschaft einen nicht unerheblichen Abgang an Harn, der dann auswärts entleert wird, herbeiführen, und also einen geringeren Gehalt an Wasser in der Mischung der Dejecte bedingen muss (wie in *A*) oder aber in den wärmeren Jahreszeiten, wo die excursirende Mannschaft grössere Flüssigkeitsmengen consumirt, eine Zufuhr von dünnem Harne seitens der heimgekehrten Mannschaft zur Folge haben kann und so der Wassergehalt der Cloakenmassen erhöht erscheinen muss (wie in *D*).

Bemerkenswerth ist, dass in der wärmeren Jahreszeit sich kein auffälligerer Unterschied im Wassergehalte der Dejecte, gegenüber der Winters- oder Frühjahrszeit zeigt, obwohl man meinen möchte, dass in der wärmeren Jahreszeit, wo der Flüssigkeitsconsum ein grösserer ist als im Winter, auch grössere Massen von Harn sich den Fäcalien beimengen müssten und die Mischung demgemäss wasserreicher ausfallen sollte als in der kälteren Jahreszeit. Offenbar bildet hier die erhöhte Hautthätigkeit das Regulativ und erscheint die Harnmenge darum auch nicht wesentlich geändert.

Ohne Zweifel kann man sonach, umsomehr als ja die Zeiten besonderer Excesse doch nur seltenere sind, in den oben als Mittelwerthe aufgeführten Zahlen einen ziemlich verlässlichen Maassstab* für die Werthbemessungen dieser Cloakenmassen finden. Derselbe würde sich, wenn man allein den Stickstoffgehalt und den Phosphorsäuregehalt in Rechnung setzt, unter Zugrundelegung der üblichen Preise von 60—70 kr. ö. W. pr. Procent Stickstoff und 22—28 kr. pr. Procent Phosphorsäure zu 50 kr. für den Stickstoff und $6^3/_4$ kr. ö. W. für die Phosphorsäure, also in Summa zu $56^3/_4$ kr. ö. W. pro Centner berechnen, wobei der allerdings geringe Kaligehalt ungerechnet bleiben würde.

Offenbar bildet in Hinsicht auf die Verwerthung dieser Cloakenmassen zu Dungzwecken der erhebliche Wassergehalt derselben einen nicht geringen Uebelstand, der sich namentlich der Verfrachtung derselben hindernd in den Weg stellt, und es ist wohl darum schon mehrseitig daran gedacht worden, den Wassergehalt dieser Cloakenmassen zu verringern. Hierfür kann es rationell nur das eine Mittel geben — das der Wasserverdunstung — denn alle anderen in Vorschlag gebrachten Auskunftsmittel können nicht zum Ziele führen, wenn man den Wassergehalt wirklich herabsetzen und die Verfrachtung desselben ersparen will, und sich nicht etwa blos begnügt, der Masse durch Beimischung werthloser Stoffe, wie Erde, Kehricht etc., eine dickere Consistenz zu geben; dabei aber ihren Düngerwerth nur noch mehr herabdrückt.

Man hat ursprünglich geglaubt, der erhebliche Wassergehalt der aus den Kasernen stammenden Massen rühre davon her, dass neben den menschlichen Dejecten immer noch Wasser anderer Art — zumal werthlose Spülwasser — in die Sammelbassins gelangen, trotz des Bestandes besonderer Wasserableitungen für solche. Indessen ist das keineswegs der Fall und es erscheint vielmehr der hohe Wassergehalt völlig erklärlich, wenn man in die Zusammensetzung und die relativen Mengenverhältnisse der menschlichen Ausscheidungen, um deren Sammlung es sich hier han-

---

* Die von Prof. J. Lehmann in München ermittelte Zusammensetzung derselben Massen, welche von den Ergebnissen meiner Analysen theilweise erheblich abweicht, kann für eine solche Beurtheilung deshalb nicht maassgebend sein, weil sie sich nur auf die Analyse einer einzelnen, offenbar gerade nicht normalen Probe gründet.

delt, Einsicht nimmt. — Normaler Harn eines Erwachsenen enthält nach Jul. Vogel 96,00 p. c. Wasser und 4,00 p. c. feste Stoffe. Normale Fäcalmassen eines Erwachsenen nach Berzelius 75 p. c. Wasser und 25 p. c.* fester Stoffe.

Die Harnmenge, welche ein Erwachsener in 24 Stunden secernirt, schwankt zwischen 1000 und 2000 Grm.; die Menge an Fäcalien zwischen 120 und 180 Grm.

Berechnet man hieraus den Wassergehalt von Mischungen dieser Beiden, so müsste bei der Annahme, dass von dem pro Kopf im gelieferten mittleren Harnquantum, das man wohl zu 1500 Grm. pro Tag ansetzen kann, nur $^2/_3$, das ist 1000 Grm., in das Sammelbassin gelangen, während $^1/_3$ auswärts entleert wird und unter der den thatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommenden Vorraussetzung, dass die Fäcalien, deren mittlere Menge pro Kopf zu 150 Grm. pro Tag angenommen werden kann, zum überwiegend grössten Theile dem Sammelbassin zugeführt werden, der Wassergehalt der resultirenden Mischung von

n 1000 Grm. Harn + n 150 Grm. Fäcalien

schon 93,21 p. c. betragen.

Für n 1500 Grm. Harn + n 150 Grm. Fäcalien

müsste derselbe 94,09 p. c. und für

n 2000 Grm. Harn + n 150 Grm. Fäcalien

müsste derselbe 94,53 p. c. betragen, also an sich schon höher ausfallen, als er thatsächlich sich ergiebt**.

Aus solchen Betrachtungen ergiebt sich aber auch, dass die Ansichten, welche dahin gehen, dass bei einer allgemeineren Einführung dieses Sammelsystemes sich der Stickstoff und Phosphorsäuregehalt der zu gewinnenden Massen erhöhen u. der Düngerwerth derselben sich wesentlich günstiger gestalten würde, als das bei der Mischung der Dejecte aus Kasernen der Fall ist, wo der erhebliche Brodconsum einen stickstoffärmeren Koth bedingt, keineswegs stichhaltig sind, und es kann leicht nachgewiesen werden, dass auch bei allgemeiner Einführung dieses Systemes kein wesentlich höherer Düngerwerth sich für die gesammelten Massen ergeben würde.

Nach den Analysen von Bischof und Voit enthält der Koth eines ausschliesslich mit Fleisch gefütterten Hundes, auf frischen Zustand berechnet, 1,62 p. c. Stickstoff und 7,50 p. c. Salze, der Koth eines mit Brod gefütterten Thieres dagegen nur 0,73 p. c. Stickstoff und 1,75 p. c. Salze. Ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, könnte man ähnliche Verhältnisse auch für den Menschen zulässig finden, und würde sich dann für Fäcalmassen, welche aus gleichen Theilen Brod- u. Fleischkoth beständen, ein mittlerer Stickstoffgehalt pro 1,20 p. c. ergeben. Nach den Ergebnissen einer Reihe von Untersuchungen, die ich selbst vor einigen Jahren über die Grösse des Stickstoff-, Phosphorsäure- und Gesammtaschengehaltes*** von menschlichen Fäcalien angestellt und wobei ich Fäces verschiedener gesunder Individuen, welche die bei uns übliche gemischte Kost genossen, der Analyse unterworfen habe, fand ich, dass der mittlere Stickstoffgehalt der Fäces bei gemischter Kost sich zu 1,03 p. c., der Phosphorsäuregehalt zu 0,28 p. c., der Gesammtaschengehalt zu 3,67 p. c. berechne, was nahezu einer Mischung von 1 Fleischkoth zu 2 Brodkoth gleichkommen würde, wenn man die von Bischof und Voit für die Hundefäces ermittelten Werthe auf die Fäcalmassen der Menschen übertragen wollte.

---

*Ich habe bei mehreren Untersuchungen von frischen Fäcalmassen den Gehalt an festen Stoffen bei 100° C. trocken im Mittel zu 25,9—26 p. c. gefunden.

**Es ist hier nicht zu vergessen, dass es sich in Kasernen um Fäcalien handelt, welche nicht allein in Folge der angestrengteren Körperübung der Mannschaft meist wasserärmer sein wird normell, und dass es ferner vornehmlich Brodkoth ist, dessen Wassergehalt gleichfalls meist weniger als 75 p. c. beträgt.

***Meine damaligen Untersuchungen hatten lediglich den Zweck, Anhaltspunkte zu gewinnen für die Beantwortung der Frage, ob in den Cloakenmassen, die nach dem L. Systeme gewonnen waren, keine fremdartigen Gemengtheile enthalten seien.

Mit Zugrundelegung solcher Werthe würde sich nun ergeben, dass für eine Mischung von *n* 1000 Grm. Harn + *n* 150 Grm. Fäces (bei reiner Fleischkost), der Stickstoffgehalt 1,22 p. c., der Aschengehalt 2,31 p. c.

Für eine Mischung von *n* 1000 Grm. Harn + *n* 150 Grm. Fäces (bei reiner Brodkost) der Stickstoffgehalt 1,07 p. c., der Aschengehalt 1,56 p. c.

Für eine Mischung von *n* 1000 Grm. Harn + *n* 150 Grm. Fäces bei gemischter Kost, nach meinen Untersuchungen der Stickstoffgehalt 1,11 p. c., der Aschengehalt 1,82 p. c., der Phosphorsäuregehalt 0,25 p. c. betragen müsste, während bei einer Mischung von *n* 1500 Grm. Harn + *n* 150 Grm. Fäces (für gemischte Kost) der Stickstoffgehalt 1,11 p. c., der Aschengehalt 1,73 p. c., der Phosphorsäuregehalt 0,25 p. c. und bei einer Mischung von *n* 2000 Grm. Harn + *n* 1,50 Fäces (für gemischte Kost) der Stickstoffgehalt 1,12 p. c., der Aschengehalt 1,68 p. c., der Phosphorsäuregehalt 0,25 p. c. betragen müsste.

Man ersieht hieraus sehr deutlich, dass von dem Einflusse besserer, namentlich stickstoffreicherer Kost auf die Zusammensetzung der Dejectmischungen nicht viel zu erwarten steht und dass es insbesondere eine falsche Meinung ist, wenn man glaubt, dass durch Fernhaltung des Harns von der Vermischung mit den Fäcalien, die übrigens das Liernur'sche System unmöglich machen würde, eine wesentliche Erhöhung des Düngerwerthes der Dejecte erzielbar wäre, da gerade der Harn mit seinem mittleren Stickstoffgehalte von 1,128 p. c. und einem Phosphorsäuregehalte von 0,25 p. c. einen bestimmenden Einfluss auf den Werth der Mischung nimmt.

Das Ziel, welches im Auge zu behalten ist, ist, dass der Aufsuchung eines billigen und bequem ausführbaren Verfahrens der Verminderung des Wassergehaltes durch künstliche Verdunstung eines Theiles desselben, und die Erreichung dieses Zieles würde gewiss dem genialen Verfahren der pneumatischen Abfuhr die in sanitärer wie in volkswirthschaftlicher Hinsicht gleich wünschenswerthe Verallgemeinerung sichern. (Als Separatabdruck aus Mitth. d. Archit.- u. Ing.-V. in Böhmen 9. Hft. 3, vom Vf. mitgetheilt.)

Technische Notizen.

Deutschlands Stahlproduction. In der Stahlproduction hat, was Qualität und Quantität anbelangt, Deutschland jetzt alle concurrirenden Nationen überflügelt. In den Jahren 1862 bis 1871 erhob sich die im Deutschen Reiche (ohne Elsass-Lothringen) hergestellte Stahlmenge von 818327 Ctr. (Werth 6,181921 Thlr.) auf 5,090253 Ctr. (Werth 29,605495 Thlr.). Die Quantität hat sich also in jenen zehn Jahren mehr als versechsfacht. An diesem Aufschwunge hat den Hauptantheil Preussen, wo die Rheinprovinz und Westfalen in der Stahlproduction hervorragen: von 803205 Ctr. im Werthe von 604384 Thlr. erhob sich die Stahlproduction Preussens auf 4,705613 Ctr. im Werthe von 27,160286 Thlr. Im Jahre 1871 wurden in Deutschland an Rohstahl durch 43 Werke, welche 4465 Arbeiter beschäftigten, im Ganzen 2,281529 Ctr. im Werthe von 9,856643 Thlr. erzeugt; im Betriebe standen: 114 Puddelöfen, 18 Frischfeuer, 11 Bessemeröfen, 1 Martin'scher Ofen, 9 Cämentöfen. An Gussstahl wurden von den im Betriebe befindlichen 33 Hütten mit 1488 Arbeitern im Ganzen 2,308728 Ctr. im Werthe von 1,974852 Thlr. hergestellt, wobei 279 Puddelöfen, 5 Frischfeuer, 26 Bessemeröfen, 10 Martin'sche Oefen, 2 Cämentöfen und 186 Tiegelöfen im Betriebe waren. (Sächs. Gew.-Z. 1874. 153; Pol. C.-Bl. 28. 856.)

Redaction: Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Giesecke & Devrient in Leipzig.

REGISTER.

Dritte Folge. Fünfter Jahrgang. 1874.

I. Sach-Register.

Abfallstoffe, industrielle u. städtische, Verunreinigung der Flüsse durch dies. (Fischer) 103. 133.
Absätze, salzige, der indischen Seen (Wallace) 73.
Absorptiometrie in ihr. Anwendg. auf d. Zustände der Kohlensäure im Blute (Setschenow) 395.
Absorption, Bez. der chem. Wirkung ders. zu der des Sonnenspectrums u. der anomalen Dispersion (Vogel) 561.
Absorptionskraft des Bodens (F. Sestini) 24.
Absorptionsspectren (Vierordt) 258. — der Uransalze (Morton u. Bolton) 242.
Achat, Veränderung dess. (Friedel) 600.
Acenaphten (Behr u. van Dorp) 468.
Acenaphtylen (Blumenthal) 659.
Acetal, Einw. auf Urethan (Bischoff) 356.
Acetaldehyd, gechlorter, Einwirkung von Cyankalium (Glinsky; Butlerow) 50 u. 51. — Einw. von Phosphorpentabromid (Tawildarow) 340.
Acetbernsteinsäureester (Conrad) 392. 532.
Acetessigester, Darstellung dess. (Wislicenus u. Conrad) 532.
Acetmalonsäureester (Ehrlich) 532.
Aceton, isobutylirtes (Mixter) 339. — Ammoniakderivate dess. (Heintz) 372. 788. — Einw. von Ammoniak auf dass. (Oechsner u. Pabst) 294. (Sokoloff u. Latschinoff) 755. — Einw. v. Chlor auf dass. (Barbaglia) 324. — Bildung flüchtiger Fettsäuren beim Zusammentreffen dess. mit Brom u. Silberoxyd (Linnemann) 389. — Auftreten dess. beim Diabetes mellitus (Rupstein) 822.
Acetonin (Heintz) 372.
Acetophenolalkohol, Derivate (Engler u. Bethge) 658.
Acetyl, schwefligs. (Tommasi) 579.
Acetylen (v. Wilde) 292. — flüssiges u. festes (P. u. A. Thénard) 119. — Best. dess. in Gasgemischen (Blochmann) 283.
Acetylenperbromid, Isomerie dess. mit dem Tetrabromäthylenhydrür (Bourgoin) 803.
Acetylessigester, Abkömmlinge dess. (Wislicenus) 391.
Acetylnitrotoluidin (Cunerth) 484.
Acetyloxamethan (Kretzschmar u. Salomon) 340.
Acetylurethan (Kretzschmar u. Salomon) 340.
Acidum aceticum glaciale 167. — chromicum 168. — lacticum 168. — nitricum 168.
Ackererde, chem. Analyse ders. (Knop) 303. 377. (Schlösing) 630.
Ackererden, Analyse ders. (Strehl) 267.
Aconitin aus Aconitum ferox (Ewers) 121.
Aconitsäure (Henry) 230; (Hergt) 246.
Aconsäure (Meilly) 295.
Adhäsion, scheinbare (Stefan) 369.
Aegyptisches Blau (de Fontenay) 292.
Aepfelsäure, optisch unwirksame aus Glycerinsäure (Werigo u. Tanatar) 804.
Aequivalent lebendiger Kräfte (Weber) 209.
Aethen, Bromsubstitutionsproduct dess. (Tawildarow) 446.
Aethenyldinitrodiphenyldiamin (Biedermann) 357.
Aethenyldiphenylamin (Lippmann; Biedermann) 357.
Aethenyldiphenyldiamindibromid (Biedermann) 357.
Aether, Kälteerzeugung durch Verdunstung dess. (C. Decharme) 2. — gemischte, der Xantogensäure (F. Salomon u. Manitz) 37. — gebromte, der Essigsäure (Steiner) 339. — Oxydation dess. durch Ozon (Wright) 356. — Einw. dess. auf Kupferoxyd (Guérout) 578.
Aetherdichte (Puschl) 273. 817.
Aetherische Oele, Oxydation ders. (Kingzett) 341. 566.
Aethermolekülе, die in elektrischen Leitern enthaltenen (Herwig) 81.
Aetherstrom: ist der elektrische Strom ein —? (Edlund) 305.
Aethyl, äthacetessigs. (Wislicenus) 391. — oxalurs. (Grimaux) 214.
Aethylacetoacetat, monobutylirtes u. dibutylirtes (Mixter) 339.
Aethylaldehydschwefligs. Salze (Bunte) 246.
Aethylamyl (H. Grimshaw) 50.
Aethylanilin, Einw. von salpetriger Säure auf dass. (Griess) 280.
Aethylat, formylirtes, des Bariums (H. Kolbe) 20.
Aethylbenzolsulphonsäuren (Chrustschoff) 675.
Aethylchlorür, Darstellung (Groves) 564. 803. — Einw. dess. auf Santonin u. Santonsäure (Sestini) 790.
Aethyldiacetsäure (Mixter) 339; (Lippmann) 391.

Aethylen, Verbindung desselben mit Wassertoff (v. Wilde) 292. — Bildungsweise von Akroleïn aus dems. (v. Meyer) 595.
Aethylendisulphonsäure, Einw. von Phosphorsuperchlorid (Koenigs) 673.
Aethyliden, Bildung (Baumstark) 673.
Aethylidenbenzamid (Nencki) 259.
Aethylidenchlorür, Einw. des schwefligs. Natrons auf dass. (Bunte) 246. — Einw. dess. auf Zinkdiäthyl (Kessel) 296.
Aethylidenurethan (Nencki) 259.
Aethylkresolsulphosäure (Hayduck) 518.
Aethylmalonsäure (Tupoleff) 51. 310.
Aethyl-Methyl-Carbinoläther (Kessel) 296.
Aethylnitrolsäure (Meyer) 323; (u. Locher) 449. 673.
Aethyloxalsäurechlorid, Einw. dess. auf Schwefelharnstoff (Peitzsch) 532.
Aethyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Aethylphenol (Chrustschoff) 675.
Aethylsulphinsäure, Oxydation ders. durch Salpetersäure (Zuckschwerdt) 804.
Aethylsulphonsäureäther (Kurbatow) 532.
Aethylsulphoxamid (Weddige) 295.
Aetzfiguren an Krystallen (Baumhauer) 122.
Aetznatron, Darst. (Viedt) 754. — Best. dess. im Sodasalz (Siegwart) 302.
Affinitäten, Beziehungen zu den elektromotorischen Kräften (Becquerel) 17.
Affinitätstafeln (Thomsen) 202.
Affinitätswirkungen, bei der unvollkommenen Verbrennung von Gasen und Gasgemischen (v. Meyer) 817.
Agglomeration feinvertheilter Metalle (Tribe) 308.
Akroleïn, Verbindung desselben mit den sauren schwefligs. Alkalien (Müller) 213. — Bildungsweise aus Aethylen (v. Meyer) 595.
Akroleïndibromid (Henry) 658.
Akrycolloide (Wagner u. Tollens) 323.
Akrylmilchsäure (Pinner) 279.
Akrylsäure, Lagerungsformel ders. (Linnemann) 180. 213. 323. 532. — Zersetzung des Dichlorallylens in dies. (Pinner) 213.
Alabaster, Kitt für dens. 815.
Alanin (Pinner) 279.
Alantcampher (Kallen) 215.
Alaun, Best. im Brode (Dupré) 569.
Alaunarten, selensaure (Petersson) 212.
Alaunfabrication (Kurtz) 199.
Alaunquellen, die zu Rockbridge (Hardin) 647.
Albit (vom Rath) 215.
Albumin (Gautier) 587. — zur Geschichte dess. (Béchamp) 392. — Verbindungen (Johnson) 568. — Verbindungen mit Säuren (Johnson) 629. — Einw. von Chloral auf dass. (Byasson) 215.
Albuminate, Best. des Stickstoffgehaltes ders. (Kreusler) 186.
Albuminlösungen, salzfreie (Aronstein) 359.
Aldehyd, durch ozonisirte Luft dargestellt 160. — Verbindungen dess. (Nencki) 259. — Erhitzen desselb. mit Bromacetyl (Tawildarow) 403. — Verbindung mit Benzol (Baeyer) 675. — Einw. von Chloral (Fischer) 676.
Aldehyde, Einw. ders. auf zweifach-schwefligs. Naphtylamin (Papasogli) 384. — Verbindungen derselb. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Hintze) 533. — Verbindung mit Phenol (ter Meer) 676.
Aldolammoniak (Wurtz) 595.
Alizarin (Versmann) 724. — Darstellung (Ott) 631. — Einw. von Brom auf dass. (Perkin) 392. — künstliches, Darst. im Grossen (Ott) 630.
Alkali- u. Alkalierd-Carbonate auf Schwefelantimon (Terreil) 118.
Alkalien, chlorsaure, Pulvern ders. (Gawalovski) 387. — Best. ders. in vegetabilischen u. animalischen Substanzen (Behaghel von Adlerskron) 197. — Best. ders. (Bunge; von Behaghel) 406. — Einw. ders. auf Baumwolle u. Flachs (Jeanmaire) 207. 639. — Analyse von Gemengen von Mono- u. Dicarbonaten ders. (Mebus) 554. — schwefligs., Ueberführung ders. in Chlormetalle (Phillips) 601. — Nachweis in Leichentheilen (Schwanert) 759. — arsens., giftige Wirkungen ders. (v. Schroff) 775.
Alkalierdmetalle, Krystallformen verschiedener Verbindungen ders. (Topsoe) 786.
Alkalimetalle, Best. ders. in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren (Menschutkin) 427.
Alkaloidartige Substanz, Vork. ders. in Leber, Milz etc. (Rörsch u. Fassbender) 646.
Alkaloide, Auffindung durch Phosphorsäure (Nowak u. Kratschmer) 27. — Reactionsschema für dies. (Brunner) 377. — Verbindungen mit Jod (Bauer) 694. — Einfluss auf Hämoglobin (Schaer) 775.
Alkohol, Best. dess. in den Weinen (Duclaux) 303. — Best. dess. in Wasser, Wein u. zuckerhaltigen Flüssigkeiten (Salleron) 330. — Oxydationsproducte desselben (Schiff) 356. — Oxydation dess. durch Ozon (Wright) 356. — Ausbeute aus Traubenzucker, Rohrzucker u. Stärke (Friedländer) 651. — Einw. von Brom auf dens. (Hardy) 705.
Alkohole, neue Synthese ders. (Wagner u. Saytzeff) 213. — mehratomige, Reduction derselben durch Ameisensäure (Henninger) 310. — Umwandlung in Salpeteräther (Champion) 322. — in den Producten der Buttersäuregährung (Bouchardat) 322. — Synthese ders. mittels Dichloräther (Lieben) 547.
Alkoholgährung (Brefeld) 101; (Dumas) 629. (Mohr; Wartha) 758.
Alkoholhefe, zur Morphologie u. Biologie ders. (Schuhmacher) 518. — Verhalten derselb. in sauerstoffgasfreien Medien (Traube) 535. — Verhalten derselb. in sauerstofffreien Medien (Brefeld) 645.
Alkoholische Getränke, gefrorene (Meisens) 25.
Allanit, Analyse (Cabell) 647.
Allophansäure, Zusammenhang mit der Oxalur- u. Alloxänsäure (Salomon) 449.
Allophansäureäther (Amato) 247
Alloxansäure, Zusammenhang mit der Allophan- u. Oxalursäure (Salomon) 449.
Alloxantin (Reoch) 724.
Allylacetessigester (Zeidler) 532.

Allylalkohol, Einw. von saurem schwefligs. Natron (Kayser) 581. — unter den trockenen Destillationsproducten des Holzes (Aronheim) 758. — Einw. v. Chloral auf dens. (Oglialoro) 787.
Allylamin (Brackebusch) 278.
Allylbenzol (Rügheimer) 420. — Synthese dess. (Fittig) 420.
Allylbenzoldibromid (Rügheimer) 420.
Allyldichlorhydrin, Einw. von Salpeters. auf dass. (Henry) 324.
Allyljodür, Einw. dess. auf Natracetessigester (Zeidler) 392.
Allylnitrit (Brackebusch) 278.
Allylreihe, Nitroverbindungen ders. (Brackebusch) 278. — Milchsäure ders. (Pinner) 279.
Allylverbindungen, Lagerungsformel derselben (Linnemann) 180. 218. 323. 582. — Additionsproducte der unterbromigen Säure mit dens. (Henry) 418.
Aloë, Nachweis ders. (Basch) 877. — Bestandtheile ders. (v. Sommaruga u. Egger) 422.
Aloïn (v. Sommaruga u. Egger) 422.
Aluminit von Kuchelbad (Stolba) 135.
Aluminium, Best. dess. im Roheisen (Piesse) 267. — Löthen dess. (Bablon) 76.
Aluminium-Antimonjodid (Welkow) 467.
Aluminiumbutyl (A. Cahours) 21.
Aluminiumchlorid, wasserfreies (Curie) 275.
Aluminiumoxyd, Phosphate dess. (Millot) 705.
Aluminium-Palladiumchlorür (Welkow) 467.
Aluminium-Platinchlorid (Welkow) 292.
Aluminium-Wismuthjodid (Welkow) 467.
Amalgamation in Chili (Fonseca) 76.
Amalgamationsmethode f. Golderze (Stetefeld) 87.
Amarantus, Vorkommen von Salpeter in dens. (Boutin) 280.
Ameisensäure (v. Gorup-Besanez) 282; (Linnemann) 389. — Reduction von mehratomigen Alkoholen durch dies (Henninger) 310. — Aetherification ders. (Lorin) 625. — Trennung ders. von Essigsäure (Hager) 924.
Amide, Einw. ders. auf Phenole (Guareschi) 297. — Einw. von Chloriden auf dies. (Kretzschmar u. Salomon) 340.
Amidobenzonitrile (Fricke) 757.
Amidocaprylsäure (Erlenmeyer u. Sigel) 391. 658.
Amidodiphenyl (Schultz) 260.
Amidoparachlortoluol (Engelbrecht) 468.
Amidophenol (Baeyer u. Caro) 548.
Amidophenolsulphosäuren (Bennewitz) 21.
Amidosulphobenzolsäure (Limpricht u. Bernadsen) 757.
Amidosulphosäuren, Darst. (Limpricht) 758.
Ammoniak, Menge dess. in der Atmosphäre (P. Truchot) 3. — Aufnahme dess. durch oberirdische Pflanzentheile (Ad. Mayer u. L. Koch) 5. — phosphors., zur Reinigung des Zuckers (Lagrange) 88. — salpetrigsaures (Berthelot) 245. — Absorption dess. durch Salzlösungen (Raoult) 274. — Einw. dess. auf Aceton (Oechsner u. Pabst) 294. — Verhalten dess. hins. der Guajak-Kupfer-Reaction 345. — Einw. dess. auf Valeraldehyd (Ljubavin) 446. — Einw. auf Phenyl- u. Kresyl-Chloracetamid (Tommasi) 566. — als normaler Harnbestandtheil (de Vrij) 569. — schwefligs., Darstellung (Schleitz) 705. — Einw. dess. auf Aceton (Sokoloff u. Latschinoff) 755.
Ammoniakderivate, die, des Acetons (Heints) 372.
Ammoniakflüssigkeit, Verunreinigung (Wittstein) 738.
Ammoniakgas, Verh. zu Schwefelkohlenstoffdämpfen (Böttger) 321.
Ammoniaksalz, Gewinnung dess. aus Eisenoxyd (Harcourt u. Fison) 155.
Ammoniaksodaprocess (Bauer) 274; (Günsberg) 370.
Ammoniakverfahren, das, der Sodafabrication (List) 502.
Ammoniumdicarbonat, Fällung der Kochsalzlösung durch dass. (Vogel) 98.
Ammoniumisoalloxanat (Magnier) 582.
Ammoniummagnesiumphosphat, Krystalle dess. (Monier) 214.
Ammoniumnitrat, Eigenschaften des mit Ammoniakgas gesättigten — (Divers) 448.
Ammoniumsulphocarbonat (Volhard) 248.
Amorpher Zustand, zur Kenntniss dess. (Duvernoy) 428. 440.
Ampelopsis hederacea, Vorkommen von Brenzkatechin in dem Beerensafte ders. (v. Gorup-Besanez) 297.
Amygdalin (Lehmann) 328. 405.
Amylamin, chlorwasserstoffs., physiologische u. therapeutische Wirkung desselb. (Dujardin-Beaumetz) 8.
Amylalkohol, Darstellung (Le Bel) 564.
Amylenbromhydrat (Elketoff) 50.
Amylnitrit (Pick) 102. 406. (Hilger; Rennard) 424. 425. (Heckel) 694.
Amyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Amylsulphoharnstoff, krystallogr. u. opt. Unters. dess. (Arzruni) 549.
Amylum, Oxydationsproducte dess. mit Brom, Wasser u. Silberoxyd (Habermann) 374.
Andesine (vom Rath) 521.
Anethol, Vereinigung dess. m. saurem schwefligs. Salze (Schüffelen) 581.
Anhydrid der Citronensäure (Franchimont) 278.
Anilide, Einw. von Schwefelsäure (Smyth) 677.
Anilin der Phosphorreihe (Michaelis) 231. — Vork. in Theerölen (Smith) 598. — Einw. auf knalls. Salze (Steiner) 677. — Einw. von Verbindungen desselb. auf Toluidinverbindungen (Bibanow) 680. — Vork. in Theerölen (Smith) 691.
Aniline, bromirte, neue Derivate ders. (Remmers) 298.
Anilinbasen, Doppelsalze ders. (Skry) 616.
Anilinfarben 288. (Gehe u. Co.) 79. (Phillips) 691. — Ausbreitungserscheinungen einiger Lösungen ders. auf Wasser (Obermayer) 257.
Anilinschwarz, Bildung dess. (Kruis) 409.
Anilintinten (Viedt) 776.
Aniscarbamidol (Lossen) 585.
Anissäure (Salkowski) 586
Anthracen (Schmidt) 452. (Versmann) 724. — Best. dess. (Luck) 105. 186. — Werthbestimmung dess. (Davis) 346. — Analyse (Luck)

695. — Prüfung (Lucas) 727. — Constitution dess. (Behr u. van Dorp) 230. — Bildung dess. aus Benzylchlorid (Zincke) 279. — gleichs. Bildung dess. mit Phenanthren (Barbier) 616. — Darstellung (Ott) 681.
Anthrachinonabkömmlinge, Synthese aus Benzolderivaten u. Phtalsäure (Baeyer u. Caro) 568.
Anthrachinonmonocarbonsäure (Weiler) 675; (Fischer) 676.
Anthrachinonsulphosäure, Synthese ders. (Liebermann) 468.
Anthracit-Fund, neuer in Kärnten (Simettinger) 282.
Anthracitstaubkohle, Umwandlung derselben in künstliches Brennmaterial (Loiseau) 76.
Anthranilsäure (Hayduck) 517.
Anthrapurpurin (Perkin) 263.
Antimon, volumetrische Best. dess. (Hôuzeau) 302. — Verhalten dess. zu Chlor u. Brom (Mers u. Weith) 212. — analytische Notizen (Sadtler) 362. — Gewinnung u. Schmelzung in Canada (Wendt) 439.
Antimonchlorid, ein Reagens für Cäsiumsalze (Godeffroy) 314.
Antimonchlorid-Chlorcäsium (Godeffroy) 308.
Antimonchlorür (Ditte) 771.
Antimonglanz, bei Rosswein (Credner) 554.
Antimonkrystalle, künstliche (Laspeyres) 338.
Antimonwismuth von Meymac (Ad. Carnot) 40.
Antimontribromid (Ivor) 338.
Antimontrijodid (Mac Ivor) 564.
Ansiedeprobe (Richter u. Hübner) 150.
Anziehung, Einfluss ders. auf die Temperatur d. Weltkörper (Hansemann) 65.
Apomorphin, physiol. Wirk. dess. (David) 630.
Apparate, zum Gebrauche im Laboratorium (Foord) 721.
Appretiren, Anwendung des Gummis (Laffitte) 236.
Appreturmittel, die auf der Wien. Ausst. (Gintl) 828.
Arabinsäure, Einfluss ders. auf die Praxis der Rübensucker-Fabrication (Scheibler) 77.
Aragonit, thermoelektrische Eigenschaften dess. (Hankel) 258. — Krystallmessungen (Kokscharow) 742.
Arbeitsbegriff, zur Geschichte dess. (Mach) 401.
Arcanit (vom Rath) 72.
Arnicaöl, ätherisches, Bestandtheile dess. (Erlenmeyer) 101. (Sigel) 263.
Arnicawasser, Bestandtheile dess. (Erlenmeyer) 101. (Sigel) 263.
Aromatische Säuren, Synthese (v. Richter) 676.
Aromatische Verbindungen, Verhalten ders. im Thierkörper (Nencki) 182. — Isomerie ders. mit 6 Kohlenwasserstoffen (Komer) 799.
Arsen, Einw. des Schwefels auf dens. (Gélis) 82. — Befreiung der Salzsäure von dems. (Hager) 98. — Verhalten dess. zu Chlor u. Brom (Mers u. Weith) 212. — volumetrische Best. dess. (Houzeau) 302. — Best. dess. als arsens. Ammoniak-Magnesia (Rammelsberg) 361. — Best. dess. als pyroarsens. Magnesia (Wood) 361. — Phosphorescenz dess. (Joubert) 497. — Absorption u. Ausscheidung dess. durch den Organismus (Mayençon u. Bergeret) 535. — qual. Rest. dess. in organ. u. unorgan. Substanzen (Mayençon u. Bergeret) 536.
Arsenchlorür, Einw. von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf dass. (Geuther) 244.
Arsenfluorid (Mac Ivor) 690.
Arsenige Säure, Neutralisationsphänome und Basicität ders. in wässriger Lösung (Thomsen) 546. — Wärmetönung bei ihrer Bildung (Thomsen) 606. — physiol. Wirkungen ders. (Böhm) 630. — Verhalten des Jods zu ders. (Wegner) 802.
Arsenmolybdänsäureverbindungen (Seyberth) 309.
Arsensäure, Verbindungen ders. (Debray) 386. — Wärmetönung bei ihrer Bildung (Thomsen) 606.
Arsenverbindungen, krystallographische u. chem. Beziehungen ders. (Rammelsberg) 282.
Arsenwasserstoff (Engel) 116.
Arzneimittel, Prüfung ders. (Biltz) 232.
Aschengehalt der Coakes, Einfluss dess. auf den Hohofenbetrieb (Ringel) 76.
Asmanit (vom Rath) 406. — im Meteoriten von Breitenbach (vom Rath) 72.
Asparagin, Entstehung dess. in keimenden Erbsen (Sachsse u. Kormann) 392.
Asparaginsäure, Bildung bei der Pankreasverdauung (Radziejewski u. Salkowski) 646.
Asphalt, Lager in West Virginia (Fontaine) 360.
Athamantin (Hlasiwetz u. Weidel) 773.
Atmosphärische Luft, Ammoniakgehalt ders. (P. Truchot) 3.
Atomenwärme, Gesetz über die (Ledieu) 210.
Atomgewicht, spec. Gewicht u. Härte metallischer Elemente (Bottone) 114.
Atomgewichte, Beziehungen zwischen dens. u. den spec. Wärmen (Pissis) 210.
Atropin, Nachweisung dess. (Calmberg) 792.
Augit, gelber (vom Rath) 521.
Augite, vesuvische, Formen ders. (vom Rath) 72.
Aurin (R. S. Dale u. C. Schorlemmer) 54.
Ausdehnung, die, verschiedener Körper beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zust. (Mallet) 577. — die, fester Körper mit steigenden Temperaturen (Handl) 801.
Ausdehnungs-Coëfficienten einig. Gase (Jolly) 421. — des geschmolzenen Schwefels (Pisati) 306.
Aussüssapparat, selbstwirkender (Gawalovski) 386.
Autunit (Church) 282.
Azobenzol, Bildung dess. (Alexejeff) 166.
Azotoluylsäuren (Fittica) 757. 807.
Azotometer (Dupré) 625.
Azoverbindungen (Michler) 326. (Schichensky) 773.
Azulinsäure (Wippermann) 435.
Babingtonit, künstlicher (Klemm) 215.
Balsam, Einw. v. Schwefelkohlenstoff (Guichard) 582.
Bakterien, Antheil derselb. am Fäulnissprocess (Hiller) 745.
Barium, parabromtoluylsaures (Jannasch und Dieckmann) 85. — Trennung dess. von Strontium u. Calcium (Kämmerer) 186. — Trennung von Strontium, Calcium u. Magnesium

(Frerichs) 439. — benzoes., Einw. von Schwefel auf dass. (Radziszewski u. Sokolowski) 262.
Bariumäthylat, Umwandlung in propions. Baryt (H. Kolbe) 20.
Bariumhydrat, Einw. von Schwefelkohlenstoff (Walker) 594.
Bariumsulphocarbonat (Thénard) 664.
Bariumsuperoxyd (Rammelsberg) 355.
Barometer, neue Form dess. (Gimingham) 607.
Barometerröhren, Auskochen ders. (Wiedemann) 209.
Barometrisches Minimum am 22. Nov. 1873 (Dove) 97.
Baryt (Rammelsberg) 355. — analytische Notizen (Sadtler) 362. — als Aschenbestandtheil des ägypt. Weizens (Dworzak) 821.
Barythydrat zur Reinigung des Zuckers (Lagrange) 88.
Basalt, Analyse dess. (v. Gerichten) 438.
Base, Theilung zwischen mehreren Säuren (Berthelot) 17.
Basen, Bindungsverhältnisse der — u. Säuren (Wiedemann) 386.
Batterie mit Chlorblei (Pierlot) 66. — Leydener, oscillatorische Entladungen ders. (v. Oettingen) 225.
Batterien, secundäre (M. Jacobi) 17. 113.
Bauguss aus Eisen (Schott) 86.
Baumwolle, Einw. von Alkalien auf dies. (Jeanmaire) 207. 639. — Colorie ders. etc. (Kielmeyer) 216. 347. — Erkennung derselben in leinenen Geweben (Böttger) 379.
Bautechnik, Verwendung des Wasserglases in ders. (Feichtinger) 74.
Behensäure (Goldschmidt) 805.
Beinglas (Fischer) 186.
Benzamid, nitrophenylirtes (Bell) 343. — Umwandlung dess. in Benzylalkohol (Guareschi) 789.
Benzanilid (Stöver) 756. — dinitrirtes (Mc. Hugh) 677.
Benzilsäure (Symons u. Zincke) 279.
Benzkreatin (Griess) 357.
Benzoëharz, Einw. v. Schwefelkohlenstoff (Guichard) 582.
Benzoin (Zinin) 166.
Benzoinderivate (Goldenberg) 279.
Benzoinpinakon (Goldenberg) 280.
Benzol, Verbindung dess. mit Monochloraldehyd (Hepp) 147. — spec. Gew. dess. (Pisati u. Paterno) 260. — Constitution dess. (Ladenburg) 468. — Ammoniakderivate dess. (Salkowski) 533. 805. — Structur der Derivate dess. (Wroblevsky) 643. — Verbindung mit Aldehyd (Baeyer) 675. — Verbindung mit Crotonchloral (Hepp) 773.
Benzolderivate, 2 isomorphe (Arzruni) 533.
Benzoldisulphosäure, Umwandlung derselben in Terephtalsäure (Fittig) 805.
Benzole, substituirte (Beilstein u. Kurbatow) 756.
Benzolkörper, Constitution ders. (Petersen) 260.
Benzoltrisulphosäure (Senhofer) 566. 789.
Benzolvorlauf, Unters. dess. (Helbing) 467.
Benzophenondicarbonsäure (Weiler) 675.
Benzonitranilide (Hübner u. Stöver) 327.
Benzoyläthylcarbamid (Lössner) 725.
Benzoylacetessigsäureester (Bonné) 392.
Benzoyläthylcarbaminsäure (Lössner) 725.
Benzoyläthyloxysulphocarbaminsäure (Lössner) 725.
Benzoylamidophenole (Morse) 757.
α- u β-Benzoylbenzoësäure (Plascuda) 566.
β-Benzoylbenzoësäure, Ueberführung derselb. in Anthrachinon (Behr u. van Dorp) 357.
Benzoylchlorid, Einw. auf Rhodankalium (Lössner) 724.
Benzoyloxamethan (Kretzschmar u. Salomon) 340.
Benzoylnitrotoluidine, Darst. (Cunerth) 483.
Benzylacetessigester (Ehrlich) 392.
Benzylchlorid, Bildung von Anthracen aus dems. (Zincke) 279. — Einw. von Methylal (Weiler) 675.
Benzylchlorür, Einw. dess. auf Campher (Tommasi) 280. 357. 566.
Benzyltoluol, Derivate (Plascuda u. Zincke) 566. — Einw. von Wärme (Barbier) 616. — Nebenproducte von der Darstellung dess. (Weber u. Zincke) 675.
Beobachtungsmittel, Best. des wahrscheinlichen Fehlers eines solchen durch die Summe der einfachen Abweichungen (Fechner) 209.
Berghau, auf der Wien. Ausst. (Serlo u. Stölzel) 741. — der, in Nevada (Hartmann) 555.
Bergwerksbetrieb auf dem Westabhange des Felsengebirges (Burkart) 76. 555.
Bergwerksproduction von Neu-Süd-Wales (Burkart) 86. — die, im preuss. Staate 379. — die, Englands (Burkart) 379.
Bernsteinsäure, Löslichkeit ders. in Wasser (Bourgoin) 120. — Synthese ders. (Steiner) 260. — Oxydation ders. durch Salpetersäure (Erlenmeyer, Sigel u. Belli) 391.
Beryllium, Verbindungen dess. (Atterberg) 330.
Beryllium-Antimonjod (Welkow) 467.
Beryllium-Palladiumchlorid (Welkow) 245.
Beryllium-Palladiumchlorür (Welkow) 467.
Beryllium-Platinchlorid (Welkow) 50. (Thomsen) 245.
Beryllium-Wismuthjodid (Welkow) 467.
Bessemerapparat (Janoyer) 346.
Bessemerapparate, Construction ders. (Janoyer, Rochussen u. Daelen) 155.
Bessemern, Anwendung von Silicium statt Spiegeleisen (Terhune) 87.
Bessemerprocess, Wärmeentwickelung bei dems. (Akermann) 199.
Bessemerroheisen, Erzeugung dess. u. Umwandlung in Stahl (Janoyer) 199. 555.
Bessemerstahl, ungewöhnlich grosse Production dess. 512.
Bessemer- und Martin-Stahl-Fabrication in Deutschland (Hupfeld) 151.
Betain, bromwasserstoffs. (Brown u. Letts) 391.
Bewegungen, stationäre, ein neuer mechanischer Satz in Bezug auf dies. (R. Clausius) 1.
Bewegung, aufsteigende, von Flüssigkeiten in Capillarröhren (Decharme) 273.
Biegungselasticität (Buff) 242.
Bier, neues Brauverfahren (L. Pasteur) 13. — Pasteurisiren dess. (Lintner) 200. — Nachweis

fremder Bitterstoffe in dems. (Dragendorff) 314. 378. — Analyse dess. (Mène) 520.
Bierhefe (Schützenberger) 215. — Ursprung ders. (Trécul; Pasteur) 121. — physiologische Erschöpfung ders. (Béchamp) 215. — Erzeugung von Presshefe aus ders. (Divis) 288.
Bilder, Ueberziehen ders. mit unlösl. Leimschicht 471. — positive, Herstellung ders. auf Glas durch Einstauben (Obernetter) 491.
Bilirubin, Reindarstellung des Cholecyanins aus dems. (Stokvis) 70.
Bimsstein, Analysen (Fouqué) 710.
Bittermandelöl, Einw. auf Urethan (Bischoff) 356.
Bitterstoffe, Nachweis fremder — im Biere (Dragendorff) 314.
Biuret, Silberderivat dess. (Bronné u. Goldenberg) 296.
Bixin (Etti) 328.
Blau, ägyptisches (de Fontenay) 656.
Blausäure, Nachweis ders. im Blute (v. Schroff) 198. — schwefelhaltiges Derivat ders. (Wallach) 548. — physiol. Wirk. ders. (Böhm u. Knie) 630.
Blei, Spectrum dess. (L. de Boisbaudran) 2. — Einw. von Flusswasser (Fordos) 8. — kohlens. u. schwefels. von Meymac (Ad. Carnot) 40. — Pattinsoniren u. Raffiniren dess. mittelst Wasserdampfes (Rosan) 87. — Einw. des Wassers auf dass. (Fordos; Dumas; Bobierre) 133. 134. (Besnou; Balard; Mayençon u. Bergeret) 212. 213. 215. (Fordos) 309. — Verhalten dess. zu Essigsäure u. Terpentinöl (Merrick) 355. — Trennung dess. von Wismuth (Vogel) 362. — analytische Notizen (Sadtler) 362. — Einw. von destillirtem Wasser auf dass. (Pierre) 371.
Bleiaufbereitungen (Blömcke) 379.
Bleichkalk, Gewinnung dess. (Richters u. Juncker) 396. — chem. Constitution dess. (Walters) 760.
Bleichkraft, Abnahme ders. im Chlorkalk (Pattinson) 408.
Bleichmethoden, neue (Brackebusch) 752.
Bleigehalt, Nachweis dess. im Wasser (Mayençon u. Bergeret) 235.
Bleiglanz, Analyse dess. (Löwe) 169. — Gegenwart von metallischem Silber in dems. (Phipson) 266.
Bleikammerkrystalle (Michaelis u. Schumann) 657.
Bleioxyd, chroms., Prüfung dess. (Jul. Löwe) 27; (G. C. Wittstein) 43.
Bleioxyd, schwefels., Löslichkeit dess. in einer Lösung von essigs. Natron (Dibbits) 68. — Einw. auf Phenol (Behr u. van Dorp) 311. — schwefels., Löslichk. dess. in Lösungen von essigs. Natron (Dibbits) 594.
Bleiröhren, geschwefelte, Anwendung ders. zu Wasserleitungen (Willm) 228.
Bleischmelzen in Nevada u. Utah (Hahn) 76.
Bleivergiftung (Bergeron u. L'Hôte) 487. — chronische, Wirkung der Schwefelpräparate bei ders. (Siew) 71.
Bleiweissfabrication, Qualification wismuthhaltiger Bleie zu ders. (Hampe) 379.
Bleizucker, Analyse dess. (Fresenius) 345.
Blendeaufbereitungen (Blömcke) 379.
Blitzschlag, Wirkungen eines solchen am Martinskirchthurm in Basel (Hagenbach) 737.
Blut, Nachweis von Blausäure in demselben (v. Schroff) 198. — Unters. dess. bei fiessler Leukämie (v. Gorup-Besanez) 281. — rother Farbstoff dess. (Béchamp) 299. — Umwandlung von arteriellem Blut in venöses (Schützenberger) 358. — Zustände der Kohlensäure in dems. (Setschenow) 395. — Studien über dass (Struve) 475. — Wirkung des Chlorals auf dass. (Feltz u. Ritter) 600. — Coagulation dess. (Mathieu u. Urbain) 661. — Farbstoff dess. (Paquelin u. Jolly) 759.
Blutfarbstoff, Bereitung (Béchamp) 592.
Blutfibrin, Spaltung (Gautier) 587.
Blutflecken, Prüfung (Mialhe; Mayet; Lefort u. Cornil) 663.
Blutkörperchen, rothe, Veränderungen derselb. durch Sepsis u. septische Infection (Hiller) 466.
Boden, Absorptionskraft dess. (F. Sestini) 24.
Bole, Verhalten ders. (Kenngott) 182.
Bor, Auffindung dess. als Fluorbor (Kämmerer) 184.
Borax (Gehe u. Co.) 78. — Wirkung seiner Lösungen auf das polarisirte Licht (Vignon) 225. — oktaëdrischer (Gernez) 228. — californischer 304.
Borchlorid, Einw. von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf dass. (Geuther) 244.
Borneen (Oppenheim u. Pfaff) 356.
Borneo-Ers-Pulver zur Zündholzfabrication (Gehe u. Co.) 77.
Borsäure (Atterberg) 786. — grüne Flammenfärbung durch dies. (Merz u. Weith) 212. — Salze ders. (Benedict) 401.
Borsäuregewinnung aus Natronboracalcit (Gutzkow) 66.
Borsaure Salze (Atterberg) 786.
Brauerei, neues Verfahren ders. (L. Pasteur) 13.
Braunkohlen, Production ders. im J. 1872 76.
Braunkohlenindustrie von Halle u. Umgegend (Albrecht) 160.
Braunstein-Element, zum Haustelegraphenbetrieb (Keiser u. Schmidt) 386.
Brechungsexponent, der, von Flüssigkeiten, Best. (Terquem u. Trannin) 513.
Brechungsquotient der Luft, Abhängigkeit dess. von der Temperatur (v. Lang) 305.
Brennereiprocess (Schulze u. Märcker) 649.
Brennmaterial, Ersparniss an solchem (Carpentier) 283. — künstliches, Darstellung dess. aus Anthracitstaubkohle (Loiseau) 76.
Brennmaterialien, künstliche, Darstellung (Weber) 638.
Brenzkatechin, Vorkommen dess. im Beerensafte von Ampelopsis hederacea (v. Gorup-Besanez) 297. — Vork. im Harne eines Kindes (Müller) 646. (Ebstein u. Müller) 808.
Brenztraubensäure, Bromderivate ders. (Grimaux) 310. — Constitution ders. (Grimaux) 311. — Zersetzungen ders. (Böttinger) 481. — Verbindungen ders. (Grimaux) 627.
Brenzweinsäure (J. Gottlieb) 35.
Brod, Best. des Alauns in dems. (Dupré) 562.
Brom, Affinität dess. (Thomsen) 202. — Einw. dess. auf Brompyrogallol u. Brompyrokatechin

(Stenhouse) 297. — Einw. desselb. auf Pyrokatechnsäure, Gallussäure u. Gerbsäure (Stenhouse) 298. — Einw. auf Dibrombernsteinsäure (Bourgoin) 323. — Einw. dess. auf Natriumäthylat (Sell u. Salzmann) 339. — Verhalten der Salze dess. hins. der Guajak-Kupfer-Reaction (Schaer) 345. — Bildung flüchtiger Fettsäuren beim Zusammentreffen dess. mit Aceton u. Silberoxyd (Linnemann) 389. — Einw. dess. auf Alizarin (Perkin) 392. — Einw. auf Methylacetat (Grimaux) 498. — Verwendung dess. in der chem. Analyse (Reichardt) 502. — Verhalten von Nitrophenol (45°) gegen dass. (Armstrong u. Prevost) 548. — Einw. auf Harnsäure (Maguier) 581. — Einw. auf Isodinaphtyl (Smith) 598. — Verhalten von Nitrophenol gegen dass. (Hübner) 659. — Nachweis von Cyan in dems. (Phipson) 662. — Einw. auf Methylacetat (Steiner) 673. — Einw. auf Isodinaphtyl (Smith u. Poynting) 691. — Einw. auf Alkohol (Hardy) 705. — — Einw. dess. auf Chloral (Oglialoro) 787. — Anwendung dess. in der Analyse (Vulpius) 792.

Bromacenaphtentetrabromid (Blumenthal) 659.

Bromacetyl, Erhitzen dess. mit Aldehyd (Tawildarow) 403.

Bromäthyl, Einw. des Kupferzinkelementes auf dass. (Gladstone u. Tribe) 293.

Bromal, Einw. auf Urethan (Bischoff) 356.

Bromallyl, Einw. auf salpetrige. Silber (Schiff) 673.

Bromanilin, (Armstrong u. Prevost) 824.

Bromanissäure (Salkowski) 586.

Bromcampher, Darstellung (Dubois) 499.

Bromderivate der Brenztraubensäure (Grimaux) 310.

Bromessigsäure, Additionsproduct ders. mit Methylsulphid (Brown u. Letts) 391.

Bromjodäthyliden (Buttlerow) 804.

Bromjodide (Simpson) 511.

Bromjodpropylen (Simpson) 511.

Bromkalium, Prüfung dess. (Hager) 25.

Bromnitrocetonaphtylamin (Biedermann u. Remmers) 357.

Bromnitrodiphenyl (Schultz) 260.

Bromnitronaphtol (Biedermann u. Remmers) 357.

Bromnitrosulphophenol (Post u. Brackebusch) 262.

Bromoxaform (Grimaux) 388.

Bromparamidoorthosulphotoluolsäure (Janssen) 486.

Bromphenol (Paterno u. Mazzara) 262. (Armstrong u. Prevost) 324.

Brompräparate, physiol. Wirk. ders. (Steinauer) 406.

Brompropylen, Constitution (Reboul) 610.

Bromsalze, neue Lagerstätte ders. (Gehe u. Co.) 79.

Bromsilber (Stas) 754. — Lichtempfindlichkeit dess. (Vogel) 49. (Schultz-Sellack) 305. (Lea) 417. — Wirkung verschieden brechbarer Strahlen auf dass. (Becquerel) 561.

Bromsubstitutionsproducte, die, des Aethens (Tawildarow) 446.

Bromthiohydrobenzoësäure (Frerichs) 468.

Bromwasserstoff (Merz u. Weith) 212.

Bromxylol, krystallisirendes, Darstellung der Parabromtoluylsäure aus dems. (Jannasch u. Dieckmann) 85.

Bronce, deren Verwendung zu Münzen u. Kunstgegenständen (Elster) 208.

Broncen aus China u. Japan (Morin) 292.

Brucin, Salpetersäurereaction (Vogel) 427.

Brunnen, Verunreinigung durch Abfälle einer Gasanstalt (F. Fischer) 40.

Brunnenkresse, ätherisches Oel ders. (Hofmann) 343.

Brunnenwasser, inficirtes, Reinigung dess. (Gibertini) 266.

Buchenblätter, Unters. ders. (Rissmüller) 266.

Bürettengestell, neues (E. Pribram) 33.

Bürettenverschluss (Mylius) 150.

Bukublätter (Flückiger) 282.

Buntkupfererz, Analyse dess. (v. Gerichten) 438.

Butter, Salzen od. Nichtsalzen ders. (Martini) 79. — Emulsion ders. (Schischkoff) 343.

Buttersäure, Oxydation ders. durch Salpetersäure (Erlenmeyer; Sigel u. Belli) 391.

Butteruntersuchungen (Hager) 749. 766. 795.

Butyl, Derivate dess. (A. Cahours) 20.

Butylalkohol, secundärer, Derivate (Reymann) 673.

Butylalkohole, primäre, Schwefelderivate ders. (Grabowsky u. Saytzeff) 322.

Cadmium, quant. Best. dess. (Tollenius) 727.

Cämentverputz, zum Schutze gusseiserner Röhren gegen saure Wasser (Engelhardt) 379.

Cäsium, Gewinnung dess. (Sharples) 18.

Cäsiumsalze, Antimonchlorid als Reagens für dies. (Godeffroy) 314.

Cajeputöl (Wright u. Lambert) 375. 566. (Wright) 566.

Calcium, parabromtoluylsaures (Jannasch und Dieckmann) 86. — Best. dess. im Roheisen (Piesse) 267. — jods., antiseptische u. desinficirende Eigenschaften dess. (Sonstadt) 282. — glykols., Zusammensetzung dess. (Carius) 340. — Trennung von Barium (Frerichs) 439. — Trennung von Magnesium (Sonstadt) 569. — wasserhaltiges glykols. (Fittig) 723.

Calciumcarbonat, Verhalten dess. zu Calciumphosphaten (Wibel) 275. — Einw. von Schwefel auf dass. (Pollacci) 786.

Calciumhydrat, Einw. von Schwefelkohlenstoff (Walker) 594.

Calciumoxalat, künstliche Darstellung von Krystallen dess. (Vesque) 213. (Monier) 214.

Calciumphosphate, Verhalten ders. zu Calciumcarbonat (Wibel) 275.

Calciumsulphat, Darstellung dess., Calciumcarbonat u. Schwefel (Cossa) 308.

Calciumsuperphosphat, Bildung dess. (Kolb) 292.

Caledonit (Story-Maskelyne u. Flight) 282.

Calisaya (Hesse) 808.

Calmusöl (Kurbatow) 167. 533.

Calorimetrische Untersuchungen üb. den Zustand der Körper in Lösungen (Berthelot) 17.

Campher, Einw. von Benzylchlorür auf dens. (Tommasi) 280. 357. 566. — aus China (Hanbury u. Plowmann) 588. — einige Arten dess. (Flückiger) 588.

Camphercymol (Paterno) 356. — Einw. d. Schwefelsäure auf dass. (Paterno) 260.
Canditen (Ballo) 726.
Capillar-Galvanoskop (Siemens) 337. 401.
Capillare Räume, chemische Reactionen innerhalb ders. (Becquerel) 529.
Capillarität, Einfluss auf die Verdunstungskälte (C. Decharme) 1.
Capronsäure in der Gährungsbuttersäure (Lieben u. Kottal) 51. — Oxydation ders. durch Salpetersäure (Erlenmeyer, Sigel u. Belli) 391.
Caprylsäure (van Renesse) 323.
Capsicol (Buchheim) 821.
Carbodiphenylimid (Weith) 231.
Carbolenm (Beins) 577.
Carbolisirte Gaze zum Lister'schen Verbande (J. Müller) 25.
Carbolsäure, käufliche, Gehalt an Isokresol (H. Kolbe) 4. — Unterscheidung ders. v. Kreosot (Read) 170. — Anwendung ders. beim Verfrachten der Häute und Knochen 368. — Benutzung ders. bei der Beerdigung von Leichen (Prat) 501. — Anwendung zur Conservirung von Hölzern (Boucherie) 503.
Carbonate, Elektrolyse ders. (Favre u. Roche) 449.
Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan (Fischer) 676.
Carlsquelle zu Bad Helmstedt (A. Hosäus) 40.
Caseïn, zur Geschichte dess. (Béchamp) 392.
Cassiarinden, chem. Unters. (Trojanowsky) 661.
Catechugerbsäure (Löwe) 44. 587.
Catechusäure (Löwe) 44. 587.
Cellulose, Bestimmung (J. König) 27. — Entfeuchtung ders. (Gawalovski) 194. — Bereitung des Schweizer'schen Lösungsmittels für dies. (Böttger) 309.
Cer, Verbindungen dess. (Jolin) 513.
Cerebrin, Reindarstellung (Bourgoin) 599.
Cerit, Krystallform dess. (Nordenskiöld) 330.
Ceritsalze, Verhalten ders. zu Kieselflusssäure (Stolba) 130.
Cerium, Neutralisationswärme der Oxyde dess. (Thomsen) 244.
Ceriumphosphat, fluorhaltiges (Radominski) 292.
Ceten (Lasarenko) 259.
Chalkomorphit (vom Rath) 72.
Chamäleonlösung, Titerstellung ders. (Berthelot) 266. 662.
Chemikalien u. Droguen (Gehe u. Co.) 77.
Chemische Grossindustrie, die, auf d. Wien. Ausst. (Bauer) 489. — Apparate für dies. (Stingl) 776.
Chemische Kräfte, Aequivalenz und Transformation ders. (Favre) 563.
Chemischer Rückblick auf 1873 (Kolbe) 770.
Chemische Verbindungen, Mitwirkung des Wassers bei der Bildung ders. (Becquerel) 210.
Chilisalpeter, Bestimmung des Stickstoffes Abesser u. Märker) 41. — Gewinnung dess. (Langbein) 55.
Chinamin (de Vrij) 569.
Chinawurzel, Abstammung (Hance) 24.
Chinin, meconsaures (Austen) 25. — gerbs. (Regnauld) 266. — Anwendung u. Wirkung dess. (v. Böck) 282. — salzs., Prüfung dess. auf Morphin (Frederking) 408. — Nachweis v. Morphin neben dems. (Jassoy) 439. — Wirk. dess. auf das Nervensystem (Heubach) 630. — Nachweis im Harn (Vitali; Salkowski) 663.
Chininsalze, Einfluss ders. auf die Entwickelung des Schimmels (Fleury) 694.
Chinolinbasen, physiol. Wirkung ders. (Mc. Kendrick u. Dewar) 775.
Chinolsäure (Weidel) 358.
Chinoninsäure (Weidel) 358.
Chinovasäure (Rochleder u. v. Sommaruga) 421.
Chlor, Einwirkung von Licht auf dass. (E. Budde) 2. — Bestimmung dess. neben unterchloriger Säure (Wolters) 9. — Einfluss eines Gehaltes dess. auf die Eigenschaften gewisser Metalle (Künzel) 87. — Maassanalyse dess. zur quantitativen Prüfung der Pottasche (Bohlig) 149. — Best. dess. in vegetabilischen und animalischen Substanzen (Behagbel von Adlerkron) 197. — Affinität dess. (Thomsen) 202. — Best. dess. bei Gegenwart von schwefliger Säure (Lunge) 267. — Einw. auf Aceton (Barbaglia) 324. — Verhalten der Salze dess. hins. der Guajak-Kupfer-Reaction (Schaer) 345. — volumetrische Bestimmung dess. in d. Silberlösung (Leeds) 345. — Apparat zur continuirlichen Darstellung dess. (Mermet) 497. — Verhalten von Nitrophenol (45°) gegen dass. (Armstrong u. Prevost) 548. — Einwirk. auf Isodinaphtyl (Smith) 598. — Verhalten von Nitrophenol gegen dass. (Hübner) 659. — Einw. auf Isodinaphtyl (Smith u. Poynting) 691.
Chloräthyl, Einw. dess. auf Schwefelsäure (Pargold) 166.
Chloräthylen, Einw. des Kupferzinkelementes auf dass. (Gladstone u. Tribe) 565.
Chloräthyliden, Einw. des Kupferzinkelementes auf dass. (Gladstone u. Tribe) 565.
Chloral (Personne) 215. — zur Conservirung thierischer Stoffe (Personne) 25. — Wirkung dess. auf das Blut (Felts u. Ritter) 600. — Einw. auf Albumin (Byasson) 215. — Verbindung dess. mit den Eiweisskörpern (Personne) 215. — fäulnisswidrige Eigenschaften dess. (Personne; Dujardin-Beaumetz u. Hirne) 215. — Einw. von Schwefelwasserstoff auf dass. (Paterno u. Oglialoro) 259. — Einwirkung auf Urethan (Bischoff) 356. — Alkoholderivate des Chlorals (Henry) 419. — Einw. von Cyankalium (Wallach) 626. — Verbindungen mit Brom- u. Chlorbenzol (Zeidler) 675. — Einw. auf Aldehyd u. Toluol (Fischer) 676. — Verbindung mit Thymol (Jäger) 676. — Einw. dess. auf Allylalkohol (Oglialoro) 787. — Einw. von Brom auf dass. (Oglialoro) 787.
Chloralhydrat, Einw. von Schwefelwasserstoff auf dass. (Wyss) 259. — Aufbewahrung dess. (Personne) 339. — Einw. von Schwefelammonium auf dass. (Davy) 691. — Zersetzung (Tanret) 646. — Färbung dess. durch Pfefferminzöl (Jehn) 705.
Chloralid (Personne) 498.
Chloralum hydratum 168.
Chloralverbindungen, Constitution ders. (Meyer u. Dulk) 278.
Chloranhydride, die, von fetten Säuren, Wärmemenge bei der Zersetzung ders. mit Wasser u. Kalilösung (Louguinine) 447.

Chloraniline, isomere, Uebergang ders. zu den entspr. Chlorphenolen u. gechlorten Benzoësäuren (Beilstein u. Kurbatow) 342.
Chloranthracen (Bolas) 290.
Chlorbereitung, Deacon's (Hasenclever) 236.
Chlor-Bestimmungsmethode, Mohr'sche, chroms. Kalk-Kali als Indicator bei ders. (Stolba) 122.
Chlorblei, Löslichkeit von — in Glycerin (Piesse) 338.
Chlorblei-Batterie (Pierlot) 66.
Chlorbor, Darstellung (Schnitzler) 671.
Chlorbromaceton (Alb. Theegarten) 88.
Chlorbromnitrin (Henry) 418.
Chlorcyan, Darstellung dess. (Drechsel) 246.
Chlordiphenyl (Schultz) 260.
Chlorgas, Reinigung dess. (Stolba) 116.
Chlorgasentwicklung, Methoden ders. (Rieckher) 163.
Chlorhydrine (Reboul) 565. — der polyatomigen Alkohole (Henry) 245.
Choride, Einw. auf Amide (Kretzschmar u. Salomon) 340.
Chlorkalk (Richters u. Juncker) 98. — Bestimmung dess. (R. Schmidt u. B. G. Bennewitz) 9. — Wesen dess. (Goepner) 275. — chem. Constitution dess. (Schorlemmer) 275. — zur Geschichte dess. (Schorlemmer u. Kopfer) 402. — allmälige Abnahme der Bleichkraft dess. (Pattinson) 408.
Chlorkohlensäureäther, Einw. auf Rhodanammonium (Delitsch) 595.
Chlorkohlensäureester, Einw. dess. auf Natracetessigsäureester (Conrad u. Goldenberg) 392.
Chlormethylchlorür (Heckel) 694.
Chlornitrophenole (Faust) 629.
Chlornitrosalicylsäure (Hübner u. Rogers) 336.
Chlornitrosyl, Einw. dess. auf versch. Körper (Tilden) 370. 598. 691. — Verbindungen (Tilden) 564.
Chlorobromhydrin (Henry) 418.
Chlorobrompropionsäure (Henry; Massalaki) 418.
Chlorobromüre, die, des Propylens (Reboul) 498.
Chloroform (Rump) 705. — Einw. auf Jodoform (Kern) 166. — als Lösungsmittel für Gutta-Percha (Böttger) 312. — Nachweis (Rennard) 662. — Kälteerzeugung durch Verdunstung dess. (C. Decharme) 2. — Einw. dess. auf Natriumessigäther (Oppenheim u. Pfaff) 547.
Chlorophyll (Filhol) 629. — Verhalten dess. im Magnesiumlichte (Cossa) 305 — Beziehungen des Lichtes zu dems. (Wiesner) 353. — angebliche Bestandtheile dess. (Wiesner) 454. — Spectrum (Chautard) 625. — Zerlegung dess. bei Sauerstoffzutritt durch Lichtstrahlen (Wiesner) 737.
Chlorophyllrespiration der Blätter (Merget) 121.
Chlorophyllspectrum (Chautard) 209.
γ- u. δ-Chlorphenolsulphosäure (Kramers) 629.
Chlorsilber (Stas) 754. — Einw. dess. auf das Phosphordijodür (Gautier) 228. — Reduction von — durch Natriumhydrosulphit (Scutari-Manzoni) 309. — Verbindung dess. mit Quecksilberjodid (Lea) 322. — Löslichkeitsverhältnisse dess. (Vogel) 578.
Chlorsilicium (Schnitzler) 671.
Chlorverbindungen, die des Wolframs (de Laval) 496.
Chlorwasserstoffsäure, Constitution ders. (Thomsen) 217. — Einw. ders. auf Citronensäure (Hergt) 246. — Zerlegung gewisser Schwefelmetalle durch dies. (Rammelsberg) 362.
Chlorwasserstoffsaure Salze, Constitution ders. (Thomsen) 217.
Chlorzink, Einw. dess. auf Codeïn (Wright) 480.
Chlorzinkmagnesium (Warner) 245.
Cholecyanin, Reindarstellung dess. aus dem Bilirubin (Stokvis) 70.
Cholesterin (Miescher) 313.
Choletelin, Identität dess. mit Urobilin (Stokvis; Maly) 69. 70.
Cholsäure (Tappeiner) 54. (Baumstark) 100.
Chromgelb, Darst. zum Färben von Papierstoff (Faudel) 711.
Chromgrün (Köthe) 738.
Chromorange, Darst. zum Färben von Papierstoff (Faudel) 711.
Chromoxyd, phosphors. (Kämmerer) 186. — essig-salpeters. (Gros-Renaud) 680.
Chromoxydbeize (Gros-Renaud) 680.
Chromsäure, Derivate ders. (Schiff) 355. — Verbindung mit Wolle u. Seide (Jacquemin) 652. — Best. (Fleischer) 742.
Chromsuperoxyd (Schiff) 84.
Chrysaminsäure (v. Sommaruga u. Egger) 422.
Chrysean (Wallach) 548.
Chrysen (Schmidt) 452. 756.
Chrysenin (Phipson) 616.
Chrysin, Constitution dess. (Piccard) 534.
Chrysochinon (Graebe) 423. 453.
Chrysophansäure (Skraup) 424.
Cinchinin (Hesse) 808.
Cinchomeronsäure (Weidel) 358.
Cinchonaalkaloide (Howard) 321. — optische Eigenschaften einiger Modificationen derselb. (Howard) 367.
Cinchonidin, Umwandlung dess. in eine Oxybase (Skalweit) 423.
Cinchonin (Zorn) 263. (Weidel; Hlasiwetz) 357. 534. 549.
Cinchoninsäure (Weidel) 358.
Citraconsäure (Barbaglia) 323.
Citronellöl (Wright) 566.
Citronenöl (Wright) 357. 432.
Citronensäure, Einw. der Chlorwasserstoffsäure auf dies. (Hergt) 246. — Anhydrid derselben (Franchimont) 278. — Best. ders. (Fleischer) 603.
Cloakenmassen, Düngerwerth der nach dem Liernur'schen Systeme gewinnbaren (Gintl) 828.
Coakes, Einfluss des Aschengehaltes ders. auf den Hohofenbetrieb (Ringel) 76.
Coaksanwendung beim Hohofenbetrieb (Ringel) 151.
Cobalt, 6-atomige Verbindungen dess. (Gibbs) 691.
Cocaïn, physiol. Wirkung dess. (Bennet) 536.
Codeïn, Einw. v. Chlorzink auf dass. (Wright) 480.
Corulignon (Hofmann) 263.
Cohäsion der Niederschläge (Berthelot) 243.
Collodion, photograph. Verfahren mit dems. (de Constant) 284.

Colloidin (Cazeneuve, Gautier u. Daremberg) 587.
Colophalumina (Curie) 725.
Colophonium, Oxydationsproducte dess. (Schreder) 421.
Colophtalin (Curie) 725.
Colorie der Wolle u. Baumwolle etc. (Kielmeyer) 256.
Colorimetrische Probe auf Mangangehalt des Stahles, Eisens u. der Erze (Koppmayer) 138.
Condensation von Dämpfen (Colladon; Pelouze u. Audouin) 88. — von salpetriger Säure, schwefliger Säure u. Salzsäure (Chandelon) 151. — die von Oberflächen (Reynolds) 593.
Coniferin (Tiemann u. Haarmann) 356.
Coniin, Verbindung mit Jod (Bauer) 660.
Conservirung thierischer Stoffe durch Chloral (Personne) 25. — der Eier (Calvert) 108.
Corallin (A. Commaille) 54. (Gehe u. Co.) 79.
Cordierit, Krystallform dess. (vom Rath) 521.
Crotonchloral (Engel) 691. — Einw. von Cyankalium auf dass. (Wallach u. Boehringer) 213. — Einw. auf Urethan (Bischoff) 356. — Verbindung mit Benzol (Hepp) 778.
Crotonsäure (Hell u. Lauber) 356.
Crotonsäuren, isomere, Constitution ders. (Hemilian) 294. 804.
Crotonylsenföl (Hofmann) 340.
Cuminsäure (Beilstein u. Kupffer) 85. — Derivate derselben (Paterno u. Fileti) 262.
Cumol, spec. Gew. dess. (Pisati u. Paterno) 260.
Cumoylsäure (Hofmann) 343.
Cupolofen, Krigar's (Thielemann) 76. (Swains) 199.
Cyan, Nachweis in Brom (Phipson) 662.
Cyanamid (Baumann) 99. (Drechsel) 247. (Volhard) 247.
Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins (Glinsky; Butlerow) 50 u. 51.
Cyanessigsäure (van 't Hoff) 755.
Cyaninlösung, essigs., Zerfallen ders. (Merz u. Weith) 213.
Cyankalium, Einw. auf gechlorten Acetaldehyd (Glinsky) 50. — Einw. dess. auf Crotonchloral (Wallach u. Boehringer) 213. — Einw. dess. auf Dichloressigäther (Amato) 247. — Best. dess. in Silberbädern (Wittstein) 394. — Einw. dess. auf Dinitrobenzoësäure (v. Sommaruga u. Skraup) 421. — Einw. auf gechlorte Aldehyde (Wallach) 626.
Cyankohlensäure (Weddige) 613.
Cyankohlensäureäthyläther (Weddige) 613.
Cyankohlensäureisobutyläther (Weddige) 613.
Cyankohlensäuremethyläther (Weddige) 613.
Cyanreihe, thermische Unters. ders. (Berthelot) 315.
Cyanüre, organ., Darstellung (Witt) 804
Cyanverbindungen, Wärmetönung bei der Bildung ders. (Berthelot) 320.
Cymol (Riban) 582. — synthetisches (Fittica) 297. — zur Geschichte dess. (Guareschi) 297.
Cymole (Beilstein u. Kupffer) 85. (Fittica) 514. — spec. Gew. dess. (Pisati u. Paterno) 260.
Cymolmercaptan (M. Bechler) 52.
Cymolschwefelsäurechlorid (M. Bechler) 52.
Cymolsulphosäure (Fittica) 757. 807.
Cymolphenol (M. Bechler) 52.
Cymolschwefels. Kali (M. Bechler) 52.
Cynen (Faust u. Homeyer) 756.
Dämpfe, gesättigte, spec. Wärme ders. (Müller) 225. — bei verschiedenen Zuständen, aber gleicher Temperatur (Moutier) 273. — Best. der spec. Wärme ders. (Nichols) 273. — rothe, Entw. ders. während des Zinkcoheus d. Zuckersäfte (Maumené) 648. — Demonstration der Eigenschaften ders. (Bleekrode) 736.
Dampf, fetthaltiger, Wirkung dess. auf das Kesselwasser (Birnbaum) 742.
Dampfdichte, Best. ders. (Crouilebois; Sainte Claire-Deville) 241. 242.
Darmstein, Analyse dess. vom Stör (Delachaux u. Mermet) 599.
Decocte, Aufbewahrung (Almén) 661.
Dehydracetsäure (Conrad) 391.
Desinfection, Vorschläge zur Beseitigung (Leube) 694.
Desinfectionsmittel, Wirkg. u. relativer Werth ders. (Wanklyn) 71.
Desinficiren durch Wärme (Ransom) 72.
Desoxylbenzoin (Goldenberg) 279.
Destillation, fractionirte (Bel u. Henninger) 625. 689.
Dextrin (Forster) 298. (Hager) 393. (Bondonneau) 515.
Dextronsäure (Habermann) 374.
Diacetat (Reboul) 565.
Diacetbernsteinsäureester (Rügheimer) 392. 532.
Diacetonamin (Heintz) 372.
Diacetphenylenamin (Biedermann u. Ledoux) 805.
Diäthacetessigsäureester (Wislicenus) 391.
Diäthylidensulphoharnstoff (Nencki) 259.
Diallylderivate (Henry) 229. 388. 435.
Diamid der Fleischmilchsäure (Baumstark) 100.
Diamidoäthyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Diamidoamyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Diamidobenzoësäure (Griess) 230.
Diamidomethyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
α- u. β-Diamidonaphtalin, Abkömmlinge dess. (de Aguiar) 298.
Diamidooxysulphobenzid (Annaheim) 327.
Diamidosulphotoluol (Hübner u. Wiesinger) 326.
Diargentbiuret (Brouné u. Goldenberg) 296.
Diastase, Bereitung (Perret) 589.
Diazoanisol, schwefels. u. salpeters. (Salkowski) 584.
Diazobenzole, salpeters., physiol. Wirkung ders. (Jaffé) 437.
Diazonitrobenzole, Umwandlung ders. in Nitrophenole (Fittig) 279.
Diazoorthoamidoparasulphotoluolsäure (Hayduck) 518.
Diazophenolsulphosäuren (Bennewitz) 21.
Diazoverbindungen, Zersetzung ders. (Wroblevsky) 644. — Constitution (Erlenmeyer) 676.
Diazoxybenzoësäure (Michler) 326.
Dibariumalloxanat (Magnier) 582.
Dibenzguanidinsäure (Griess) 342.
Dibenzoat (Reboul) 565.
Dibenzyl, Einw. der Wärme auf dass. (Barbier) 514.
Dibenzyldisulphosäure (Kade) 230.

Dibromäthyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Dibromamyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Dibrombenzol, flüssiges, Abkömmlinge dess. (Wurster) 214. — festes, Abkömmlinge dess. (Meyer u. Wurster) 260. — Ueberführung des Dinitrobenzols in dass. (Wurster u. Grubenmann) 324.
Dibrombenzole, Constitution ders. (Wurster) 214.
Dibrombernsteinsäure, Einw. von Brom auf — (Bourgoin) 323.
Dibrombrenztraubensäure (Grimaux) 310.
Dibromjodvinyl (Simpson) 511.
Dibrommaleïnsäure (Bourgoin) 323. 596
Dibrommalonsäuren (Petrieff) 311.
Dibrommethan (Steiner) 339.
Dibrommethyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Dibromnitroäthan (Meyer) 755.
Dibromorthoamidoparasulphotoluolsäure (Hayduck) 518.
α-Dibrompropionsäure (Philippi u. Tollens) 322.
Dicarbonate, Elektrolyse ders. (Favre u. Roche) 449.
Dicarboxylsulphocarbanilid (Griess) 341.
Dichloraceton (Markownikoff) 165.
Dichloräther, Synthese von Alkoholen mittels ders. (Lieben) 547.
Dichlorallylen, Zersetzung dess zu Akrylsäure (Pinner) 216.
Dichloressigäther, Einw. von Cyankalium auf dens. (Amato) 247.
Dichlorglycid (Friedel) 246.
Dichlorhydrin, Oxydationsproducte dess. (Markownikoff) 165.
Dichlornitrophenol, Zersetzung dess. (Armstrong u. Brown) 548.
Dichlornitrosyl (Tilden) 370.
Dichroismus, temporärer (Kundt) 258.
Dichtigkeitsmaximum, das, des Wassers (Exner) 401.
Diconsäure (Hergt) 246.
Dicyandiamidin, Synthese dess. (Baumann) 324.
Dicyandiphenyl (Doebner) 421.
Didym (Frerichs) 435. — Neutralisationswärme der Oxyde dess. (Thomsen) 244. — Verbindungen dess. (Cleve) 398. — Spectren dess. (Thalen) 786.
Dielektricitätsconstante, Best. ders. bei Isolatoren (Boltzmann) 370. 385. — Messung ders. bei einigen Gasen (Boltzmann) 385.
Dielektrische Mittel, Theorie ders. (Riecke) 242.
Differentialgalvanometer (Heaviside) 243.
Differentialmanometer (Achard) 354.
Diffractionsspectrum, Photographie dess. (Draper) 370.
Diffusion des Lichtes, Polarisationserscheinungen, welche dadurch bewirkt werden (J. L. Soret) 17. — von Salzen, Regelmässigkeit bei ders. (Sachsse) 237. — zwischen feuchter u. trockner Luft (Dufour) 305. — gleichzeitige mehrerer Salze (Marignac) 386. 449.
Digitalin, krystallisirtes (Nativelle) 599.
Dihydrocinchonin (Rochleder u. Strauss) 422.
Diisopropylderivate (Silva) 579.
Diisopropylketon (Schmidt und Münch) 643. (Münde) 772.
Dillöl, ätherisches (Nietzki) 312.
Dimethyläther der Xanthogensäure (F. Salomon u. Manitz) 37. — des Thymohydrochinons (Erlenmeyer) 102.
Dimethyläthylbenzol (Jacobsen) 789.
Dimethyläthylessigsäure (Wischnegradsky) 404. 787.
Dimethylanilin, Einw. der salpetr. Säure auf dass. (Baeyer u. Caro) 435. 548.
Dimethylbenzhydrol (Weiler) 675.
Dimethylbenzophenon (Weiler) 675.
Dimethylisobutylcarbinol (Pawlow) 403. 625. (Buttlerow) 787.
Dimethylparabansäure (Menschutkin) 262.
Dimethylphenyläthan (Fischer) 676.
Dimethylphenyldichloräthylen (Fischer) 676.
Dimethylphenylketon (Fischer) 676.
Dimethylphenylmethan (Weiler) 675.
Dimethylphenyltrichloräthan (Fischer) 676.
Dimethylstilben (Goldschmidt u. Hepp) 215.
Dimonobromphenyldichloräthylen (Zeidler) 675.
Dimonochlorphenyltrichloräthan (Zeidler) 675.
Dinaphtol (Dianin) 341.
Dinasziegel, Fabrication ders. (Wiborgh) 86.
Dinitroäthyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Dinitroäthylsäure (Zuckschwerdt) 294. 787.
Dinitroamyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
β-Dinitroanilin (Salkowski u. Rehs) 311.
β-Dinitroanisol (Salkowski u. Rehs) 311.
Dinitroanthrachinon-Chrysen (Schmidt) 452.
Dinitroanthranilsäure (Salkowski) 533.
Dinitroazobenzoësäure (Golubew) 342. — Einw. von Cyankalium auf dies. (v. Sommaruga u. Skraup) 421.
Dinitrobenzoësäuren, isomere (Wurster u. Ambühl) 262.
Dinitrobenzol (Salkowski) 280. (Salkowski und Rehs) 311. (Rinne u. Zincke) 533. — Constitution dess. (Wurster) 261. (Salkowski) 311. — Ueberführung dess. in Dibrombenzol (Wurster u. Grubenmann) 324. — Bildung von Resorcin aus dems. (Wurster u. Nölting) 549.
Dinitrodiacetphenylendiamin (Biedermann u. Ledoux) 806.
Dinitrodimethylphenyltrichloräthan (Fischer) 676.
Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan (Zeidler) 675.
Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan (Zeidler) 675.
Dinitromethyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
β-Dinitrophenol, Abkömmlinge dess. (Salkowski u. Rehs) 311.
Dinitrosalicylsäure (Salkowski) 533.
Dinitrotoluol, Umwandlg. dess. in Nitrotoluidin (Cunerth; Döring) 483.
Dioxäthentoluidin (Demole) 327.
Dioxybenzoësäure, Constitution (Barth u. Senhofer) 566. 805.
Dioxybenzol (Salkowski) 583.
Dioxycinchonidin (Skalweit) 423.
Dioxydibenzyl (Kade) 280.
Dioxymaleïnsäure (Bourgoin) 596. — Darst. u. Eigensch. (Bourgoin) 787.
Dioxymalonsäuren (Petrieff) 311.
Diphensäure (Doebner) 420.
Diphenyl, Darstellung, Eigenschaften u. Derivate

dess. (Schultz) 260. 805. (Osten) 261. — Cyan- und Carboxylderivate dess. (Doebner) 420. — Einw. von Methylal (Weiler) 675.
Diphenyläthan (Goldschmiedt) 215. (Radziszewski) 261. (Baeyer) 675.
Diphenylalkohol (Linke) 35.
Diphenylamin (Merz u. Weith) 215.
Diphenylamin-Sulphosäure zum Färben (Girard) 28.
Diphenylbenzylhydrol (Weiler) 675.
Diphenylbildungen innerhalb des Molecüles (Graebe) 805.
Diphenylcarbonsäure (Doebner) 421.
Diphenylcyanamid (Weith) 534.
Diphenylendisulphid (Graebe) 231.
Diphenylenoxyd (Graebe) 311. (Behr und van Dorp) 311.
Diphenylensulphid (Graebe) 231.
Diphenylessigsäure (Symons u. Zincke) 279.
Diphenylguanidin (Forster) 298. (Weith und Schröder; Hofmann) 549. (Steiner) 677.
Diphenylharnstoff, Identität dess. mit Diphenylharnstoff (Lossen) 534.
Diphenylmethan, Einw. von Wärme auf dass. (Barbier) 707.
Diphenylmonosulphosäure (Schultz) 260.
Diphenylphenol (Schultz) 260.
Diphenylphenylketon (Weidel) 675.
Dipropargyl (Henry) 229.
Dipropargyloctobromid (Henry) 229.
Disjunctionsströme, elektrische, Wärmewirkung ders. (Edlund) 225.
Dispersion, anomale, spec. Gew. ders. (Ketteler) 209.
Dispersionsapparat (Mousson) 321.
Dissociation (Leeds) 354. — der wasserhaltigen Salze (Wiedemann) 210. — Theorie ders. (Mohr) 354. — die, der wasserhaltigen Salze (Wiedemann) 354. — die, gewisser Verbindungen bei niedrigen Temperaturen (Leeds) 625.
Disulphotoluolsäure (Limpricht u. v. Pechmann) 405.
Dithiobenzoësäure (Frerichs) 468.
Dithymyltrichloräthan (Jäger) 676.
Ditolyl, krystallisirtes (Jannasch) 84.
Dolomit, Entstehung v. Kohlenwasserstoff durch Glühen dess. (Pavesi u. Rotondi) 435.
Doppelbrechung (Abria) 258. — in einer bewegten Flüssigkeit (Maxwell) 321.
Doppelinfluenz (Riess) 97.
Doppelsulphocyanid (Skey) 594.
Douglas- u. Hunt-Kupferprocess (Siemens) 170.
Drehungen, multiple (Mulder) 753.
Drehungsvermögen der Weinsäure, moleculares, der Weinsäure u. ihrer Salze (Landolt) 49.
Druckverfahren, neues photographisches (Woodbury) 236.
Düngerwerth, der nach dem Liernur'schen System gewinnbaren Düngermassen (Gintl) 828.
Dufrenoysit (Mc. Ivor) 776.
Durol, Darstellungsweise desselben (Jannasch) 404.
Dynamik, chemische (Becquerel) 354.
Dynamit, Wirkung dess. (Ricqlès) 155. — zur Geschichte dess. (Burkart) 408.
Efflorescenz der beiden Hydrate des schwefels. Natrons (Gernez; de Coppet) 212.
Eier, Einfluss gewisser Gase auf die Conservirung ders. (Calvert) 103. — fossile, Zusammensetzung ders. (Zöller) 551. — Zersetzung ders. (Thomsen) 694.
Eiscalorimeter zur Best. der Intensität der Sonnenstrahlen (Röntgen u. Exner) 179.
Eisen, Bau- u. Ornamentguss aus dems. (Schott) 86. — Verbrennung dess. (Stolba) 130. — Best. dess. in den Phosphaten (Esilmann) 266. — reines, Darstg. (Crolas) 308. — Prüfung des durch Wasserstoff reducirten — auf Schwefel (Crolas) 314. — Umwandlung dess. in Stahl (Boussingault; Deville; Berthelot; Chevreul; Dumas; Pasteur) 387. (Boussingault) 467. — Best. dess. in Nickelsalzen (Böttger) 407. — Vork. in gediegenem Zustande bei Ovifak (Nauckhoff) 448. — Passivität dess. (Renard) 532. (Regnon) 595. — Einwirk. von nascirendem Wasserstoff auf dass. (Johnson) 564. — Schweissen dess. (Jordan) 671. — Aetzen (Kick) 672. — schmiedbares, dir. Erzeugung aus Eisenerz (Kazetl) 827.
Eisenchlorid, Einwirkung dess. auf die isomeren Naphtole (Dianin) 261.
Eisenerze, Production ders. im J. 1872 76.
Eisenerzlagerstätten im fränkischen Schiefergebirge und Jura 206.
Eisengalvanoplastik, Fortschritte in derselben (Volger) 76.
Eisenglanz (vom Rath) 521.
Eisenglycerin (Hoffmann) 679.
Eisenhohofenschlacke, Anwendung ders. (Bodmer) 798. 815.
Eisenhüttenindustrie, Fortschritte in derselben (Kupelwieser) 32.
Eisenhüttenkunde, Aphorismen aus ders. (Turner) 397.
Eisenhüttenwesen, das, in England (Bell) 379.
Eisenkörper, Magnetisirungsfunctionen derselb. (Stoletow) 305.
Eisenmeteorit von Jenissei (Goebel) 742.
Eisenoxyd, Phosphate dess. (Millot) 705.
Eisenoxydsaccharat, als Antidotum geg. arsenige Säure (v. Schroff) 775.
Eisenoxydul, wasserfreies, krystallis. schwefels. (Bolas) 496. — Best. in Silicaten (Early) 710.
Eisenoxydulnatron, schwefels. (Biltz) 577.
Eisenphosphat, lösliches, von Leras (Vohl) 501
Eisenpräparate, neuere, in Lamellenform (Rieckher) 167.
Eisensalz, neues (Mohr) 196.
Eisensalze, Verhalten zu Pyrogallussäure (Jacquemin) 27. 417.
Eisenschwamm, Darstellung 640.
Eisensesquisulphid (Phipson) 641.
Eisensorten, Ermittelung der relativen Schmelzpunkte (E. Schott) 32.
Eisenstäbe, Verhalten ders. im galvan. Strome (Herwig) 754.
Eisenzucker (Hoffmann) 679.
Eismaschine (Ballo) 240.
Eiter, Reduction des chlors. Kalis durch dess. (Binz) 71.
Eiweiss, Prüfung des Harns auf dass. (Siebold)

169. — Einfluss der Muskelarbeit auf die Zersetzung dess. (Schenk) 405.
Eiweisskörper (Nasse) 196. (Commaille) 406. — Verdauungsproducte ders. (H. Huppert u. Fr. Hofmeister) 88. — Isomerien unter dens. (Béchamp; Dumas) 121. — Einfluss ders. auf die elektrocapillaren Erscheinungen (Onimus) 211. — Verbindung ders. mit Chloral (Personne) 215. — Zersetzung ders. im Vacuum (Gréhant u. Modrzejewski) 599.
Eiweissstoffe, Constitution ders. (Baumstark) 100. — Licht bei der Regeneration ders. (Pfeffer) 167.
Eklogit, oberfränkischer (v. Gerichten) 800.
Elasticität eines vom galvanisch. Strome durchflossenen Drathes, Aenderungen ders. (Streintz) 81. — des Kautschuks, Abhängigkeit ders. v. der Temperatur (Exner) 113.
Elastische Nachwirkung (Meyer) 258.
Elastische Schwingungen (Braun) 258. 289.
Elektricität, statische, Relation zwischen ders. u. der Wärme (Bickerton) 242. — Einwirkg. glühender Körper auf den Durchgang ders. (Douliot) 113. — Natur ders. (Herwig) 113. (Edlund) 737. — Leitungsfähigkeit d. Glases für dies. (Beetz) 209. — fortführende Entladungen ders. (Röntgen) 274.
Elektricitätsleitung der Gase (Hittorf) 242.
Elektricitätsmenge eines galvanischen Elementes (Branly) 17.
Elektrische Entladungen, dunkle (Boillot) 641.
Elektrische Funken, Gleiten ders. (Antolik) 258.
Elektrisches Glimmlicht (Feddersen) 242.
Elektrische Influenz eines Nichtleiters auf sich selbst (Riess) 242.
Elektrische Probleme, geometrische Lösung ders. (Pickering) 607.
Elektrischer Rückstand (Willner) 753.
Elektrischer Strom ein Aetherstrom (Roiti) 2. (Edlund) 805. — Einw. dess. auf Gase u. Gasgemenge (v. Wilde) 292.
Elektrische Ströme, Berechnung der magnetisch. Kräfte ders. (Stefan) 179.
Elektrocapillare Erscheinungen, Einfluss der Eiweisskörper auf dies. (Onimus) 211.
Elektroden (Becquerel) 210.
Elektrodynamischer Versuch (Zöllner) 754.
Elektromaschine zweiter Art (Poggendorff) 2. 226. 737. 754.
Elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten (Paalzow) 258. — der Säulen (Crova) 805.
Elektromotorische Kräfte, Beziehungen zu den Affinitäten (Becquerel) 17.
Elektrophormaschinen, Spiel ders. (Riess) 97.
Elektrostatische Fernwirkung dielektrischer Körper (Boltzmann) 113.
Element, galvanisches, Elektricitätsmenge dess. (Branly) 17.
Elementaranalyse durch Reduction (Gretier) 345. — die, mittels chroms. Kalis (Johnson u. Hawas) 439.
Elemente auf der Sonne (N. Lockyer) 33. — chemische, Natur ders. (Berthelot) 33. (Groshans) 49. 210. (Mendelejew) 258. — Bez. zwisch. dem Gewichte, Volumen u. dem spec. Gew. ders. (Kowles) 770.
Elodea canadensis, Einw. ders. auf eine Lösung von Rohrzucker (Schützenberger) 266.
Email cloisonné u. champ-levé (Elkington) 176.
Emissionsvermögen schwarzer Körper (Lehnebach) 258.
Emodin (Skraup) 424.
Entglasungsproducte (Behrens) 84.
Entladungshypothese, die, von Nerv u. Muskel (Bois-Reymond) 708.
Entzündung, freiwillige, der Holzkohle (Hargreaves) 291.
Epidot, angeblicher, vom Vesuv (vom Rath) 72.
Erbium, Neutralisationswärme der Oxyde dess. (Thomsen) 244. — Spectren dess. (Thalen) 786.
Erbiumverbindungen (Cleve u. Höglund) 212.
Erbsen, keimende, Entstehung von Asparagin in dens. (Sachsse u. Kormann) 892.
Erde, Entwickelungsgeschichte der Vegetation ders. (v. Ettingshausen) 805.
Erdharz, neues (Helbing) 470.
Erucasäure (Goldschmidt) 805.
Eruptionsproducte, die, aus dem Vesuv im Jahre 1873 (Gorceix) 406. 600.
Essig, Best. von Mineralsäuren in dems. (Strohl) 616.
Essigäther, Darstellung dess. (Schiff; Paterno) 356.
Essigsäure, Destillation (Hirsch) 166. — Ausbeute aus Holz (v. Reichenbach) 188. — gebromte Aether ders. (Steiner) 339. — Trennung ders. von Ameisensäure (Hager) 824.
Estrémadura-Phosphorit (Niederstadt) 282.
Eucalypten (Faust u. Homeyer) 181. (Oppenheim u. Pfaff) 356.
Eucalyptol (Faust u. Homeyer) 180.
Eucalyptusöl (Faust u. Homeyer) 759.
Eudiometer, neues (Dupré) 609.
Euganäische Thermen bei La Bataglia, Analyse ders. (Schneider) 122.
Eukrit der Radmonsinsel in Upland (Oeberg) 367.
Excelsior (Fogarty) 201.
Explosivkörper (Sprengel) 386. (Abel) 434. (Nobel u. Abel) 568. (Abel) 625. 770.
Explosive Mischungen, Intensität ders. (Chabrié) 346.
Exsiccator (Gawalovski) 805. 401.
Extracta 188. — sicca cum Dextrino 168.
Extraströme, Entwickelung, Verlauf u. Dauer ders. (Blaserna) 242.
Färbende Materien (Croissant u. Bretonnière) 236.
Fäulniss (Paschutin) 629.
Fäulnissprocess, Antheil der Bakterien an dems. (Hiller) 745.
Fallmaschine, Poggendorff'sche (Barentin) 210.
Farbe, Einfluss der — des Lichtes auf die reducirende Wirkung dess. (Lea) 821.
Farben, Durchsieben ders. für den Zeugdruck (Rosenstiehl) 77.
Farbenmischung, Gesetz ders. (W. v. Bezold) 2. 243.
Farbstoffe, die, aus aromat. Oxyverbindungen u. salpetriger Säure (Liebermann) 660. — dem Magdalaroth analog (Lecco) 677. — die, aus

Phenolen durch salpetrige Schwefelsäure dargestellten (Liebermann) 503. — neue (Witt) 794. (Croissant u. Bretonnière) 797. — Einw. von Reagentien auf dieselb. (Bibanow) 700. 718.
Farbstofftechnik, Anwendbarkeit des Naphtalins in ders. (Ballo) 201.
Fecäliometer, Bloch's (Cloëz) 233.
Feldmäuse, Vergiften ders. 480.
Feldspath, der, von Bamle (Hawes) 616. — trikline (Petersen) 406.
Fensterglas, Fabrication dess. (Witschoff) 283.
Fermente (Nasse) 535. — thierische, Einw. des Thymols (Peschechenow) 38. — organisirte (Pasteur; Trécul) 101. — ungeformte (Hüfner) 549. — in den Bienen, im Bienenbrod u. im Pollen (Erlenmeyer u. v. Planta) 790.
Fermentpilze (Hoffmann) 379.
Fermentwirkungen, Theorie ders. (Traube) 265.
Ferrotypie (van Monckhoven) 710.
Ferrum citricum 168. — hydrogenio reductum 168. — oxyd. sacch. sol. (Hoffmann) 679. — reductum, Darstellung dess. (Heraeus) 164. — pyrophosph. natr. (Rieckher) 167.
Fett, Conservirung (Krönig) 768.
Fettbildung, die, im Thierkörper (Weiske und Wildt) 397. 410.
Fettkörper, nitrirte, Substitution ders. (Meyer u. Tschernink) 492. (Tschernink) 547.
Fettreihe, Oxydation der Oxysäuren ders. (Ley u. Popoff) 787.
Fettsäurehaltige Abflusswässer der Textilindustrie, Benutzung ders. (Vohl) 62.
Fettsäuregemische, Gehalt ders. an Neutralfett (Birnbaum) 742.
Fettsäuren, flüchtige, entstehend beim Zusammentreffen von Aceton, Brom u. Silberoxyd (Linnemann) 388.
Fettwaaren auf der Wiener Weltausstellung (Heinr. Schwarz) 28.
Feuerzeuge, zur Geschichte ders. (Dammer) 284.
Fibrin, Verdauungsproducte dess. (H. Huppert u. Fr. Hofmeister) 38. — Zersetzung dess. durch Pankreasferment (Hüfner) 549.
Fichtensamen, Keimungsreife ders. (Nobbe) 775.
Filterpumpe, Jagn'sche, Modification ders. (Foote) 129.
Filtration, mit Druck (Gawalovski) 401.
Filtrirapparat mit Auswaschgefäss (E. Bohlig) 33.
Filtriren bei höheren Temperaturen (Horvath) 81.
Filzfilter (Frühling u. Schulz) 593.
Finkelnburg'sches Reagens auf Gallen- u. Harnfarbstoff (Vohl) 315.
Fische, Conservirung (Krönig) 768.
Flachs, Rösten dess. (Friedländer) 155. — Unterscheidung der Fasern dess. von denen des Hanfes (Vitzebert) 570. — Einw. von Alkalien auf dens. (Jeanmaire) 207. 639.
Flamme, optische Eigenschaften ders. (G. A. Hirn) 17. — Ursache des Leuchtens derselben (Stein) 156.
Flammen, manometrische (Kohn) 305. — Entleuchtung ders. (Stein) 370. — umgekehrte (Landolt) 641.
Flammenfärbung, grüne, durch Borsäure (Merz u. Weith) 212.
Fleisch, Conservation (Poggiale; Tellier) 665. (Krönig) 768. (Ogilvie) 569.
Fleischextract auf der Wiener Weltausstellung (Ott) 133.
Fleischextract-Rückstände (Vogel) 96.
Fleischmehl, Fütterungsvers. mit demselben bei Schweinen (Hofmeister) 266.
Fleischwaaren, geräucherte, Aufbewahrung ders. (Nessler) 126.
Flüggea japonica, Knollen ders. (Scheer) 709.
Flüssigkeiten, gefärbte, Spectralanalyse ders. (Stein) 354. — schwefelhaltige, Filtration ders. durch Schwefelkohlenstoff (Pfl.) 457. — Verdampfung oberhalb des Siedepunkts (Gernez) 497. — Verdichtung ders. durch Holzkohle (Melsens) 575. — organ., Apparat zur Behandlung ders. mit Gasen (Gscheidlen u. Traube) 721.
Fluorborsäure (Basarow) 657.
Fluorcalcium, Einw. von schwefels. Thonerde auf dass. (Friedel) 292.
Fluorescein (Fischer) 677.
Fluorescëin (Hagenbach) 209.
Fluorescenzspectra der Uransalze (Morton und Bolton) 242.
Fluorsäure-Borsäure (Basarow) 806
Fluoxyborate (Basarow) 534.
Foresit (vom Rath) 521.
Formeln, alte und neue chemische (Fischer) 386.
Formine (Lorin) 625.
Formylaldehyd, Synthese (Brodie) 595.
Frauenhofer'sche Linien, Best. des Hauptneigungswinkels u. Hauptazimuths für dieselben (Quincke) 242.
Früchte, Gährung ders. (Lechartier u. Bellamy) 758.
Füllöfen (Kammerer) 546.
Fuchsin, Darstellung (Jegel) 827.
Fumarolen, die, von Nisyros (Gorceix) 406. 606.
Fumarsäure (Werigo u. Tanatar) 804.
Gährung (Moritz; Brefeld) 265 328. — butter- (Paschutin) 148. — ammoniakalische, des Harnes (Lailler) 215.
Gährungsbuttersäure, Capronsäuregehalt ders. (Lieben u. Kottal) 51.
Gährungserscheinungen (Struve; Traube) 774.
Gallenfarbstoffe (Maly) 535.
Gallenpigment, Bildung aus Blutfarbstoff im Thierkörper (Tarchanoff) 708.
Gallensäure, Anwesenheit ders. im physiol. Harn (Höne) 822.
Gallussäure, Einw. von Brom auf dies. (Sterhouse) 298.
Galvanische Batterien durch Polarisation (M. Jacobi) 17.
Galvanisches Element, Elektricitätsmenge dess. (Branly) 17.
Galvanische Ketten, Messung des Widerstandes ders. (Siemens) 242.
Galvanischer Kreisstrom, Orte gleicher normaler Intensität im Magnetfelde dess. (v. Feilitzsch) 209.
Galvanische Polarisation (Müller) 289. — in gasfreien Flüssigkeiten (Helmholtz) 88.
Galvanoplastik, Fortschritte in ders. (Volger) 76. — die, auf der Wien. Ausst. (Meidinger) 680.

Gas, Fabricationsprocesse dess. (Wills) 286. — neue Fabricationsprocesse dess. (Wills) 283.
Gasanalyse (Beesley; Buchanan) 274. — technisch-chemische (F. Mohr) 41. (Winkler) 344. — Apparat zu ders. (Buchanan) 345. (Hinmann) 695.
Gasanstalt, Verunreinigung eines Brunnens durch Abfälle ders. (F. Fischer) 40.
Gasanzünder, nach Klinkerfues' Princip (Oldershausen) 2.
Gasbrenner, neuer (Pribram) 33. — Argand'sche, zur Strassenbeleuchtung (Charbon) 156.
Gase, glühende, Veränderlichkeit ihrer Spectra (Schenk) 194. — Beziehungen d. spec. Wärme ders. zum Moleculargewichte etc. (Flawitsky) 210. — Ausdehnungscoëfficienten ders. (Jolly) 241. — Elektricitätsleitung ders. (Hittorf) 242. — Condensation ders.; Verflüssigungs- u. Erstarrungswärme ders. (Favre) 259. — Best. der spec. Wärme ders. (Nichols) 273. — Abweichungen ders. vom Mariotte'schen Gesetze (Budde) 273. — Temperaturveränderung bei der Diffusion ders. (Dufour) 289. — gefärbte, Spectralanalyse ders. (Stein) 354. — Dichtigkeits- und Elasticitätsveränderungen ders. (Siljeström) 370. 401. — Verdichtung ders. durch Holzkohle (Melsens) 575. — Refraction (Mascart) 753. — Diffusion derselben (Müller) 753. — Verdichten ders. (Kern) 754. — Absorption ders. durch Eisendrähte (Sevoz) 755. — verdünnte, Dichtigkeitsveränderungen ders. (Mendelejeff) 769. — allgemeine Formel für dies. (Mendelajeff) 785. — Durchgang ders. durch Flüssigkeitslamellen (Exner) 801. — unvollkommene Verbrennung derselb. (v. Meyer) 817.
Gasflammen, gleichzeit. Entzündung ders. (Lissajous u. Gaiffe) 791. — Apparat zum Anzünden u. Auslöschen ders. (Benett) 804. — Bildung von Sulphaten bei dens. (Priwoznik) 679.
Gasgenerator (Thum) 397.
Gaslampe, neue (Stöckmann) 337.
Gasofen (Blackham) 352.
Gaspipette (Salet) 513.
Gas-Selbstanzünder, Baumeister's (Schiele) 304.
Gasströme, Volumregulator für dies. (Giroud) 305. — Herstellung constanter und lange andauernder — (Norblad) 321.
Gastheorie, Modification ders. (Puschl) 545.
Gaswässer, Unters ders (Gerlach) 440.
Gefärbte Stoffe auf Blau, Gelb, Roth, Grün und Violet zu untersuchen (Fohl) 191.
Gehirn, Unters. über dass. (Gobley) 599.
Gehlenit von Oravicza (v. Zepharovich) 182.
Gelatinepapier, Empfindlichmachen dess. 206.
Geldmünze, falsche, Analyse ders. (Vogel; Kalvoda) 99.
Genfer See, Reflexion von Sonnenwärme durch seine Oberfläche (Dufour) 17.
Gentianin (Hlasiwetz u. Habermann) 375.
Gentisin (Hlasiwetz u. Habermann) 568.
Gentisinsäure (Hlasiwetz u. Habermann) 568.
Geologisch-bergmännische Reisenotizen (Otto) 616.
Geranien (Oppenheim u. Pfaff) 356.
Gerbsäure, Einw. von Brom auf dieselbe (Stenhouse) 296. — Best. ders. (Estcourt) 303. (Prud'homme) 315. (Schmidt) 315. — Reaction ders. (Procter) 346. — Verhalten derselben zu Humus (Mercadante) 774.
Gerbstoff, Best. dess. (Macagno) 315. — Best. dess. durch Kupferacetat (Pavesi u. Rotondi) 362. — Best. in den Weinen (Maumené) 569.
Gespinnstfaserstoffe (Wiessner) 680.
Gesteine, Analyse krystallinischer (v. Gerichten) 376. — Süd-Grönlands (Vrba) 182.
Getreidebrand, Entwickelungsformen desselben (Kühn) 130.
Gewebe, leimgebende, Verdaulichkeit derselben (Etzinger) 678.
Gifte, physiol. Antagonismus in der Wirkung ders. (Fröhlich) 600.
Giftheber (Weinhold) 194.
Gläser, platinirte, Löthen ders. (Röntgen) 76.
Glas, Leitungsfähigkeit dess. für Elektricität u. Wärme (Beetz) 209. — Insolation und Entglasung dess. (Bontemps) 292. — Krystallisation dess. (Peligot) 212. 497.
Glasindustrie, Bedeutung der Fluorverbindungen für dies. (Hagemann u. Jörgensen) 679.
Glasröhren, Zerspringen ders. (Mendelajew) 258.
Glaswolle, Anwendung zum Filtriren v. Silberbädern (Schnauss) 502.
Glauberit-Krystalle (v. Zepharovich) 182.
Gletscher, Bewegung u. Wirkung ders. (Pfaff) 305. — Thalbildung durch dies. (Müller) 721.
Glimmer (Schnauss) 439.
Glimmerkrystalle vom Vesuv (vom Rath) 7.
Gloverthurm, chem. Functionen dess. in Schwefelsäurefabriken (Vorster) 713. 728.
Glycerin 168. — käufliches, Prüfung dess. (Champion u. Pellet) 232. — Löslichkeitsmittel für Chlorblei (Piesse) 338. — Darst. u. Eigensch. (Schering) 742. — als Adstringentia milderndes Mittel (Shuttleworth) 775. — Abkömmlinge (L. Brackebusch) 50. — Derivate, dreifache (Henry) 418. 435. 658. — Krystalle (v. Lang) 740.
Glycerinäther (v. Zotta) 788.
Glykocholsäure (Hübner) 723.
Glykogen in der Leber (Salomon) 708.
Glykogenbildung in der Leber (Luchsinger; Salomon) 181.
Glykokoll (Wippermann) 485. — neue Synthese dess. (Emmerling) 99. — Oxydation dess. (Engel) 706.
Glykol, Darst. dess. (Demole) 356. 625. — Darstellung (Zeller; Arbot; Zeller u. Hüfner) 740. — Aetherification dess. (Lorin) 625.
Glykoldiformin (Henninger) 310. (Lorin; Henninger) 356.
Glykonsäure (Habermann) 374.
Glykose, im Roggen- u. Weizenmehl (Poehl) 519.
Glyoxal, Condensationsproduct dess. (Schiff) 356. 383.
Glutz, Ludwig (Kolbe) 770.
Gmelin's Handbuch, Vollständigkeit dess. (List) 563.
Gold, Spectrum dess. (L. de Boisbaudran) 2. — Schwefelverbindungen (v. Schrötter und Priwoznik) 579. — Abscheidung dess. aus

goldarmen Bädern (Böttger) 803. — Vorkommen u. Gewinnung dess. in Neu-Seeland (Wolff) 827.
Goldbronze (Schnitzler) 637.
Golderze, Amalgamationsmethode für dieselben (Stetefeldt) 87.
Goldgewinnung in Finnland 160.
Goldlack für Leder (Böttger) 320.
Granat, Zusammenvork. von Idokras u. Datolith (Smith) 710.
Graphit, zur Geschichte dess. (Berthelot) 40.
Grundwässer, Verunreinigung ders. (Aeby) 197.
Guajak-Kupfer-Reaction (Schaer) 345.
Guanamin (Nencki) 420.
Guanidin (Volhard) 247. (Weith) 756. — Synthese (G. Delitsch) 54. 279. — diphenylirtes (Weith u. Schröder) 549. — Verbindung mit Sarkosin (Baumann) 674.
Guano (Chevreul) 8. 601.
Guanovulit (Wibel) 314.
Gummi, Erzeugung dess. in den Obstbäumen (Prillieux) 343. 215. — zum Appretiren (Laffitte) 236.
Gummi Senegal, Einsammlung dess. (Bérenger-Féraud) 300.
Guss, hämmerbarer, 784.
Gussstahl, Production u. Verwendg. in Oesterreich (Tunner) 630.
Gussstahlfabrik, Bochumer, 144.
Gutta-Percha, Lösungsmittel für — (Böttger) 312.
Gyps, Absorption dess. durch die Knochenkohle (Anthon) 648. — Erhärtung dess. (Landrin) 648. — Bildung dess. (Pollacci) 657.
Hämatin (Cazeneuve) 599. (Hoppe-Seyler) 647.
Hämatoxilin (Maschke) 807.
Halbschwefelkupfer, Verhalten gegen eine Auflösung von salpeters. Silberoxyd (Schneider) 722.
Haloidderivate der Nitrophenolsulphonsäuren (Armstrong u. Prevost) 311.
Haloide, gegenseit. Verdrängen ders. aus ihren Verbindungen (Potilitzin) 402.
Hanf, Unterscheidung seiner Fasern von denen des Flachses (Vitzebert) 570.
Harn, die bei der sauren Reaction dess. betheiligten Substanzen (Donath) 121. — Prüfung dess. auf Eiweiss u. Zucker (Siebold) 169. — ammoniakalische Gährung dess. (Lailler) 215. — Best. von Jod in dems. (Hilger) 302. — Alkalisirung des — von Hunden (Maly) 329. — saure Reaction dess. (Donath) 375. — Ammoniak als normaler Bestandtheil dess. (de Vrij) 569. — normaler, Acidität dess. (Resch) 587. — Nachweis von Chinin in dems. (Vitali; Salkowski) 663. — neue Verbindung dess. (Baumstark) 775. — Verhalten dess. nach Phosphorvergiftung (Selmi) 775. — physiol. Anwesenheit von Gallensäure in dems. (Höne) 822.
Harnbestandtheile, abnorme, nach Genuss von Spargelsprösslingen (Hilger) 299.
Harnfarbstoff, Darstellung aus Blutfarbstoff (Hoppe-Seyler) 647.
Harnsäure, Einw. von Jod auf dies. (Wurtz) 121. — Einw. von Brom (Magnier) 581.
Harnsäuregruppe (Claus u. Emde) 279.
Harnstoff, Schmelzen mit Leucin (H. Huppert u. Fr. Hofmeister) 38. — Entstehung im Thierkörper (H. Huppert u. Fr. Hofmeister) 38. — Reagenspapier für dens. (Musculus) 234. — Einw. von Trichloracetylchlorid auf denselb. (Meldola u. Tommasi) 296. — Best. desselb. durch unterbromigs. Natron (Magnier) 346. — Best. dess. (Bunge) 537. — Constitution (Tommasi) 597. — Best. im Harn (Russell u. West) 603. 696. — Best. mittels unterbromigs. Natrons (Schleich) 742.
Harnstoffvermehrung durch Kaffee und Thee (Roux) 149.
Harzgewinnung im bad. Schwarzwalde (Flückiger) 76.
Harzproducte, die, auf d. Wien. Ausst. (Gintl)828.
Haustelegraph, Braunsteinelement zum Betriebe dess. (Keiser u. Schmidt) 386.
Heber, mit constanter Ausströmungsgeschwindigkeit (Norblad) 321.
Hefe, Ursprung ders. (A. Trécul; Pasteur) 38. — Erzeugung ders. in einer zuckerhaltigen Lösung mineralischer Salze (Pasteur; Trécul) 121. — Absorption von Sauerstoff durch dies. (Schützenberger; Gautier) 298. 299. — Sauerstoffabsorption durch dies. (Schützenberger) 358.
Heizgas, Darst. dess. in Kohlengruben und den Städten (Siemens) 800.
Helenin (Kallen) 215.
Heptane des Petroleums (C Schorlemmer) 50.
Heptylaldehyd (Nelson) 340.
Heptylalkohol (Münde) 772. — normaler (Grimshaw u. Schorlemmer) 310.
Heptylen (Pawlow) 403. 625. (Buttlerow) 787.
Herniarin (Gobley) 694.
Hesperidin (Rochleder) 422.
Hexaglyoxalhydrat (Schiff) 356.
Hexahydroisoxylol (Wreden) 383.
Hexanitroinosit (Vohl) 260.
Hexylalkohol (Lieben) 547.
Hexylen, normales (Hecht u. Strauss) 387.
Hippursäureausscheidung (H. Weiske, E. Wildt u. O. Pfeiffer) 39.
Hohöfen, Construction der Wasserformen für dies. (Büttgenbach) 139.
Hohofenbetrieb, Einfluss des Aschengehaltes der Coakes auf dens. (Ringel) 76. — Coaksanwendung bei dems. (Ringel) 151.
Hohofengichten, Grösse ders. (Ringel) 151.
Hohofenexplosionen (Acheson) 768.
Holz, Conservirung dess. (Hatzfeld; Boucherie) 284. — Carbolsäure zur Conservirung dess. (Boucherie) 503.
Holzessig, roher, Verarbeitung dess. (v. Reichenbach) 175.
Holzgeist, käuflicher, Ermittelung des Methylalkoholgehaltes in dems. (Krell) 73. — zur Kenntniss dess. (Dollfus) 196.
Holzkohle (v. Reichenbach) 171. — freiwillige Entzündung ders. (Hargreaves) 291. 386.
Holzkohlen-Briquettes (Weber) 638.
Holzstoff, Darstellung dess. auf chem. Wege (Lee) 155. — Entst. dess. in den Pflanzengeweben (Burgerstein) 599.

Holzverkohlung im geschlossenen Raume (von Reichenbach) 171. 188.
Homotoluylsäure (Hofmann) 343.
Honig, einige Bestandtheile dess. (Erlenmeyer u. v. Planta) 790.
Horizontalpendel, Beschreibung u. Anwendung dess. (F. Zöllner) 2. — Geschichte dess. (F. Zöllner u. Safarik) 2.
Hüttenproduction in Preussen 155.
Hüttenwerkproduction, die, Englands (Burkart) 397.
Hüttenwerksbetrieb auf dem Westabhange des Felsengebirges (Burkart) 76. 555.
Hüttenwesen, auf der Wiener Ausst. (Serlo und Stölzel) 471.
Huminsäure (Lettenmayer u. Liebermann) 324.
Hunt- u. Douglaskupferprocess (Siemens) 170.
Huyghen'sches Gesetz (Abria) 258.
Hydrarg. bijod. rubr. (Schuttleworth) 658.
Hydrate, Existenz ders. in den wässrigen Lösungen der Säuren (Thomsen) 433.
Hydraulische Untersuchungen (Meyer) 209.
Hydrobilirubin (Stokvis; Maly) 69. 70.
Hydrochinon (Salkowski) 585.
Hydrochlorschwefelsäure, Einw. auf organ. Verbindungen (Armstrong u. Pike) 598.
Hydrothionsäure, Verhalten ders. zu Oxyden (Berthelot) 363.
Hydroxäthylenamine (Demole) 627.
Hydroxycaprylsäure (Erlenmeyer u. Sigel) 391. — Nitril u. Amid ders. (Erlenmeyer u. Sigel) 658.
Hydrozimmtsäure (Hofmann) 343. (Rügheimer) 420.
Hyperoxyde, Rolle ders. in den Volta'schen Ketten (Beetz) 113.
Hypersthen (vom Rath) 521.
Hypoxanthin (v. Gorup-Besanez) 281.
Jadeit (v. Schlagintweit-Sakünlünski) 282.
Japanisches Spielzeug (Erdmann) 321.
Imperatorin (Wagner) 405.
Indican, Vork. u. Ursprung dess. im Harn (Edlefsen) 808.
Indigo, Doppelsalze dess. (Skey) 616.
Indium, Nachweis dess. im Smithsonit (Tanner) 647.
Induction, elektrostatische (Bichat) 449.
Inductionsstrom, Entladungen dess. (Wüllner) 209.
Influenz, elektrische, Medium ders. (Brongersma) 529.
Influenzmaschine, Theorie ders. (Veltmann) 385.
Infuse, Aufbewahrung (Almén) 661.
Infusorienerde, Verhalten ders. zu Anilinfarbstoffen (Böttger) 396.
Inosit, Nitroverbindungen dess. (Vohl) 260.
Interferenz des Lichtes bei grossen Gangunterschieden (Müller) 66.
Interferenzerscheinungen (Mach) 113. — die, von einaxigen Krystallplatten im polarisirten Lichte (van der Willigen) 243. — die, durch parallele Gitter (Crova) 289.
Invertzucker, Oxydation dess. (Borodulin) 167.
Jod (Gehe u. Co.) 79. — zur Bestimmung von schwefliger Säure u. Schwefelwasserstoff (F. Mohr) 42. — quantitative Bestimmung dess. im Urin (Hilger) 73. 302. — Best. dess. neben Chlor (Rammelsberg) 361. — Einw. dess. auf Harnsäure (Wurtz) 121. — Verbindung dess. mit Stärke (Sonstadt) 280. — Affinität dess. (Thomsen) 203. — Verhalten der Analyse dess. hins. d. Guajak-Kupfer-Reaction (Schaer) 345. — Einw. dess. auf eine alkohol. Lösung von Chlorphenylsulphoharnstoff (Beilstein u. Kurbatow) 404. — bei der Superphosphatfabrication (Thibault) 648. — Verbindung mit Coniin (Bauer) 660. — Verbindungen mit Alkaloiden (Bauer) 694. — Verhalten dess. zur arsenigen Säure (Wegner) 802. — Gewinnung dess. bei der Fabrication von Superphosphat (Thibault) 826.
Jodäthyl, Einw. dess. auf Tribenzylamin (Vasca-Lanza) 263. — Darstellung dess. (Schiff; Paterno) 356.
Jodallyl, Zersetzung dess. durch das Kupferzinkelement (Gladstone u. Tribe) 510.
Jodäthyliden (Gustavson) 403. 579.
Jodanthracen (Bolas) 260.
Jodbestimmung durch Fällung (Mohr) 184.
Jodbromäthylen (Friedel) 372.
Jodbromäthylene, isomere (Lagermark) 165.
Jodderivate des Orcins (Stenhouse) 297. 325.
Jodkalium (Langbein) 386. — Zerlegung dess. im Organismus (Binz) 102. — Prüfung dess. (Biltz) 232. 662. — arzneiliche Wirkungsweise (Kämmerer) 588. 679.
Jodkohlenstoff (Gustavson) 259. 322.
Jodmethyl, Einw. dess. auf Diamidobenzoësäure (Griess) 230.
Jodmilchsäure (Glinsky) 51.
Jodnitrophenole (Hübner u. Busch) 325.
Jodnitrosulphophenol (Post u. Brackebusch) 262.
Jodoform, Einw. des Chloroforms auf dasselbe (Kern) 166.
Jodphosphor, Einw. dess. auf Zinkäthyl (Wurtz) 279.
Jodsäure, Trennung von Ueberjodsäure (Kämmerer) 197. — Nachweisung ders. (Pollacci) 266. — Basicität u. Constitution ders. (Thomsen) 274. — Darstellung (Reichardt) 593.
Jodsäurelösung, spec. Gew. u. Volumen ders. (Thomsen) 245.
Jodsaure Salze, Darstellung (Reichardt) 593.
Jodsilber, Wirk. verschieden brechbarer Strahlen auf dass. (Becquerel) 561.
Jodsubstitutionsproducte, Darstellung derselben (Waselsky) 420. 787.
Jodthallium, Verbindungen dess. (Knösel) 355. 532.
Jodwasserstoff, Einw. auf Santonsäure (Cannizzaro u. Amato) 660.
Jordanitkrystall (vom Rath) 72.
Ipomansäure (Neison u. Bayne) 566. 629.
Iridium, Abscheidung dess. aus dem Platinerze (Deville, Debray u. Morin) 607.
Isäthionsäureamid (Seyberth) 311.
Isoalloxanate (Magnier) 581.
Isobuttersäure (Erlenmeyer) 102. — Ketone ders. (Schmidt u. Münch) 643.
Isobutylalkohol, Oxydationsproducte dess. (Kraemer) 278. (Schmidt) 642. 735.
Isobutylbromid (Elketoff) 50.

Isobutyramid (Münde) 772.
Isocyankohlensäureäther (Salomon) 339.
Isocyanphenylchlorid (Sell u. Zierold) 676.
Isodiazoxylbenzoësäure (Michler) 326.
Isodinaphtyl, Einw. von Brom, Chlor etc. auf dass. (Smith) 598.
Isokresol, Vorkommen in der käuflichen flüssigen Carbolsäure (H. Kolbe) 4.
Isomere Modificationen des wasserfreien schwefels. Natriums (de Coppet) 117.
Isomerie, symmetrische (Berthelot u. Jungfleisch) 268. — die, der aromat. Verbindungen mit 6 Kohlenwasserstoffen (Körner) 789.
Isomerien unter den Eiweisskörpern (Béchamp; Dumas) 121.
Isomorphie, Phänomene ders. (Thomsen) 217.
Isomorphismus (Blake) 354.
Isonitrophenol (Baeyer u. Caro) 548.
Isononylamid (Kullhem) 626.
Isononylsäure (Kullhem) 626.
Isophenol (H. Kolbe) 4.
Isopropylacetylen (Bruylants) 435.
Isopropylamin (Heintz) 374.
Isoterebenthen (Riban) 582. 583. 708.
Isoterebenthendichlorhydrat (Riban) 582.
Isothermenflächen, Best. derselben in Krystallen (Röntgen) 385.
Itaconsäure (Barbaglia) 323.
Kälteerzeugung durch Capillarität und Verdunstung (C. Decharme) 1. 769.
Kälteerzeugungsmaschine (Tellier) 689.
Kältemischungen (Berthelot) 347.
Kaffee, Harnstoffvermehrung durch dens. (Roux) 149.
Kali, wasserfreies, zweifach-schwefelsaur. (Berthelot) 17. — chlors., Reduction dess. durch Eiter (Bins) 71. — kohlens, Nachweis von kohlens. Natron in dems. (Terreil) 122. — zweifach-schwefels., Anwendung desselb. zur Unterscheidung natürlicher Mineralien (Jannettaz) 300. — benzoldisulphons., Einw. von ameisens. Natron auf dass. (Armstrong) 326. — Best. dess. (Maxwell-Lyte) 345. — übermangans., das von dems. reflectirte Licht (Wiedemann) 385. — chroms., Elementaranalyse mittels dess. (Johnson u. Hawes) 439. — übermangans. (Maumené) 564. — übermangans., Einw. auf Sulphide (Schlagdenhauffen) 609. 691.
Kalium, Darst. dess. (Kern) 164. — bromatum 168. — Verhalten dess. zu Brom und Chlor (Merz u. Weith) 212. — Vorlesungsversuch mit dems. (Kämmerer) 274. — Best. dess. im freien u. gebundenen Cyankalium, im kohlens. u. cyans. Kali (Wittstein) 394. 395. — oxalursaures (Menschutkin; Erofejeff) 419. — Absorptionsspectrum (Roscoe u. Schuster) 577. — Best. dess. als Kaliumplatinchlorid (Krause) 792.
Kalium - Calcium - Chrom - Tripelsalz, oxals., optische Eigenschaften desselben (Hartley) 448.
Kaliumcyanat, Einw. dess. auf Sarkosin (Salkowski) 264.
Kaliumeisencyanür, therm. Verhalten dess. (Berthelot) 315.
Kaliummanganat, Oxydation des festen Toluols durch dass. (Barsilowsky) 166.
Kaliumnitropropylen (Brackebusch) 278.
Kaliumphenylacetat, Elektrolyse (Slawik) 645.
Kaliumplatinchlorid, Best. dess. (Krause) 792.
Kaliumquecksilbercyanid, thermisches Verhalten dess. (Berthelot) 315.
Kaliumtetrasulphat (Lescoer) 306.
Kaliumtriacetat (Lescoer) 306.
Kalk, schwefels., Löslichkeit dess. (C. Marignac) 18. 275. — cymolschwefelsaurer (Jerofejew) 85. — Best. dess. in meteorischen Wässern (Marié-Davy) 314. — oxals., Ueberführung dess. in kohlens. Kalk (Irby) 361. — analytische Notizen (Sadtler) 362. — phosphors., als Nebenproduct d. Leimfabrication (Vogel; Kalvoda) 439. — Löslichkeit dess. in Wasser (Pavesi u. Rotondi) 467. — holzessigs., Analyse dess. (Fresenius) 537.
Kalk-Kali, chroms., als Indicator bei der Mohr'schen Chlor-Bestimmungsmethode (Stolba) 122.
Kalkmilch, Gehalt ders. an Aetzkalk (Mategczek) 755.
Kalknatronfeldspath (vom Rath) 72.
Kalköfen, mit Gasfeuerung u. Absaugung der Kohlensäure (Hodek) 776.
Kalkspathstäbchen, Elasticität (Baumgarten) 71.
Kalkspathzwilling (vom Rath) 521.
Kalkwasser, als acidimetrisches Reagens (Pavesi u. Rotondi) 457.
Kaminofen, ventilirender (Galton) 171.
Kaolin (Reichardt) 694. — Constitution (Schlösing) 600. — Vorkommen bei Göppersdorf (Bischof) 553. — als Klärmittel für Wein (Hoff) 555.
Kaoline, Vorkommen von Zinn, Kobalt und anderen Substanzen in dens. (de Gouvenain) 313.
Kapuzinerkresse, ätherisches Oel ders. (Hellmann) 343.
Karten, Ueberziehen ders. mit unlösl. Leimschicht 471.
Kartoffelstärke, Best. des Gehaltes derselben an Stärkemehl (Cloëz) 233.
Kastanienbaum, Einfluss der chem. Zusammensetzung des Bodens auf das Wachsthum des (Fliche u. Grandeau) 630.
Katalytische Wirkungen (Hüfner) 563.
Kaurigummi (Muir) 588. 630.
Kautschuk, Abhängigkeit der Elasticität dess. von der Temperatur (Exner) 113. 753. 817. — Kitt zur Befestigung dess. auf Metall 286. — Abstammung u. Gewinnung dess. 286.
Kautschuk-Graphit-Anstrich 304.
Kautschuklösung, Bereitung ders. 16.
Keimfäden, Eindringen ders. in die Nährpflanze (Kühn) 130.
Keimkraft, Beförderungsmittel ders. bei schwer keimenden Samen (Böttger) 405.
Keimung (Dehérain u. Landrin) 487. — Einfluss des Luftdruckes auf dies. (Bert) 528. — Temperaturgrenzen für diese bei den wichtigeren Sämereien (Haberlandt) 423.
Keimungsprocess, Einfluss des Luftdruckes auf dens. (Bert) 687.

Kephalin (Gobley) 599.
Kermes, Darstellung dess. (Terreil) 118.
Kesselspeisewasser (Fischer) 396.
Kesselstein (Fischer) 396. — Beseitigung dess. (Weinling; Rühlmann) 237.
Ketonalkohole, Derivate (Engler u. Bethge) 658.
Ketone, höhere, Condensation (Jacobsen) 788.
Kieselflusssäure, Verhalten ders. zu den Ceritsalzen (Stolba) 130.
Kieselguhr, Verhalten dess. zu Anilinfarbstoffen (Böttger) 396.
Kieselsäure, Bestimmung ders. durch Destillation (Flight) 12. — krystallisirte (Hübener) 122. — eigenthümlicher, mineralogisch. Zustand ders. (Marchand) 300. — neue wasserhaltige (Jannetaz) 313. — Vork. in Kryptogamen (Church) 645.
Kirchhofbrunnenwässer, die, Leipzigs (Bach) 360.
Kitt zur Befestigung von Kautschuk auf Metall 207. — für Marmor und Alabaster 815.
Klebmittel, neues (Hess) 471. (Wagner) 632.
Knallgas, Apparat zur gefahrlosen Erzeugung u. Verbrennung dess. (Gawalovski) 386.
Knochen, Rothfärbung ders. durch Krappfütterung (H. Weiske) 24. — Zusammensetzung ders. bei kalk- od. phosphorsäurearmer Nahrung (Weiske u. Wild) 123. — zur Chemie ders. (Maly u. Donath) 121. — Knochenkohle, Wirkungsweise ders. (Meyer) 270. — Cohäsion ders. (Rauber) 821.
Knochenphosphat, Constitution dess. (Wibel) 281. (Aeby) 360. 436.
Kobalt, Vorkommen von — in den Kaolinen von Allier (de Gouvenain) 313.
Kobaltbromür (Hartley) 338.
Kobaltjodür (Hartley) 338.
Kobaltschweflige Säure (Berglund) 292.
Kochsalz, Bedeutung desselben im menschlichen Organismus (Bunge) 661.
Kochsalzlösung, Fällung ders. durch Ammoniumdicarbonat (Vogel) 98.
Königswasser (Tilden) 564.
Körper, feste, Tropfen an dens. (Lasswitz) 65. — chem. Natur ders. im Organismus (Dastre u. Morat) 791.
Körperwärme (Puschl) 273. 817. — Erniedrigung ders. durch Alkoholgenuss (Parkes) 281.
Kohle, oxydirende Wirkg. ders. (Hofmann) 338. — als Enthaarungsmittel statt des Kalkverfahrens (Andersen) 95.
Kohlen, russische (Scheurer-Kestner u. Meunier-Dollfuss) 360. 600. — zwei Sorten vom Cap Breton (How) 360.
Kohlenoxyd, im Tabakrauche (Krause) 775. — unvollkommene Verbrennung von Gemischen dess. (v. Meyer) 817.
Kohlenproduction, die, des deutschen Reiches u. d. Antheil Preussens in den J. 1862—1871. 336.
Kohlenreichthum der Ver. Staaten (Sheafer) 282.
Kohlensäure, Darstellung ders. durch Gährung (Stolba) 117. — Zersetzung ders. (Timirasew) 167. — Emission von — durch grüne Blätter (Dehérain u. Moissan) 312. — Absorption ders. durch Salzlösungen (Setschenow) 388. — Zustände ders. im Blute (Setschenow) 395. — volum. Best. (Nicholson) 569. — Best. in der Atmosphäre (Tommasi) 593. — Ausscheidung nach Aufnahme von Chinin (Strassburg) 661. — Best. ders. (Vibrans) 791.
Kohlensäureanhydrid, Einw. dess. auf Natracetessigsäureester (Conrad u. Goldenberg) 392.
Kohlenstoff, zur Geschichte dess. (Berthelot) 40. — spec. Wärme dess. (Puschl) 177. — Affinität dess. (Thomsen) 205. — Best. dess. im Roheisen (Piesse) 267.
Kohlenstoffprobe, Eggerts'sche (v. Ehrenwerth) 406.
Kohlenstoffsäure, sauerstoffreiche (Geuther) 246.
Kohlenwasserstoff, neuer, der Stilbenreihe (Goldschmidt u. Hepp) 214. — erhalten durch Glühen von Dolomit (Pavesi u. Rotondi) 435.
Kohlenwasserstoffe (Guareschi) 310. — Synthese ders. (Williams) 356. — Elementaranalyse ders. (Besana) 361. — die der Einw. von Chlorwasserstoffsäure auf kohlenstoffhaltiges Eisen (Cloëz) 388. — acetylenartige, Darst. ders. (Henry; Bruylants) 435. — metallorgan. Verbindungen ders. (Tommasi) 564. — die von der Zusammensetzung des Anthracens, Einw. der Wärme auf dies. (Barbier) 615. — unvollständige Verbrennung u. Entzündlichkeit ders. (v. Meyer) 819.
Koprolith (Yardley) 589.
Korund (Genth) 282.
Kosin (Flückiger u. Buri) 661.
Kosmischer Staub (Nordenskiöld) 330.
Kräfte, anziehende u. abstossende, neue Methode zur Messung ders. (F. Zöllner) 1.
Krapp, Verdrängung dess. durch das künstliche Alizarin 368. — Farbstoffe (Rosenstiehl) 691.
Krappfütterung, Rothfärbung der Knochen durch dies. (H. Weiske) 24.
Kreatin (Engel) 457.
Kreosot, Unterscheidung dess. von Carbolsäure (Read) 170.
Kresolfarbstoffe (Wichelhaus) 262.
Kresylchloracetamid, Einwirk. von Ammoniak (Tommasi) 566.
Kresylhydroxylacetamid (Tommasi) 567.
Kropf, Einfluss der Sulphate auf die Entstehung dess. (Bergeret) 502.
Krystalle, Relationen zwischen ihren thermoelektrischen Eigenschaften u. ihrer Form (Friedel) 209. — Isothermen in denselb. (Röntgen) 529. — Theorie über die Bildung von secundären Facetten an dens. (Lecoq de Boisbandran) 710. — Aetzfiguren an denselb. (Baumhauer) 753.
Krystallflächen, Lösungsfiguren an dens. (Exner) 769. 817.
Krystallinischer Zustand, zur Kenntniss dess. (Duvernoy) 428. 440.
Krystallisation, die, in capillaren Räumen (Becquerel) 354.
Krystallzonen, Entwicklung u. Gruppirung ders. (Junghann) 520.
Küpenwaare, indigblaue, Färberei mittels Präparat (Leuchs) 736.
Kürbissamen, chem. Vorgänge bei der Keimung ders. (Laskovsky) 646.
Kumys (Fleischmann; Stahlberg) 375. (Biel) 630.
Kumysextract (Nessler) 528.

Kunstbutter (Bondel) 555.
Kunstindustrie, keramische, Entwicklung ders. (Ingler) 86.
Kupfer, Trennung dess. von Zink (Vogel u. Kalvoda) 104. — gediegenes (vom Rath) 521. — Analyse dess. (Hampe) 536. — Verbindungen dess. (Heumann) 642. — maassanalyt. Best. (Lagrange) 695. — zur Metallurgie desselben (Hampe) 379. 408. 440.
Kupferacetat, Best. des Gerbstoffes durch dass. (Pavesi u. Rotondi) 362.
Kupferbergbau, der, bei Muttersdorf in Böhmen (Grimm) 346.
Kupferchlorid, krystall. sublimirtes (Carson) 511. — Einw. auf Schwefelquecksilber (Hamann) 755.
Kupferchlorür, reines, Bereitungsweise desselb. (Böttger) 99. — neues Lösungsmittel dess. (Winkler) 308. — Darstellung desselb. (Heumann) 402.
Kupferjodür (Langbein) 386.
Kupferkies (vom Rath) 215. — Krystallmessung. (Kokscharow) 742.
Kupferkiese, grösstmögliche Verwerthung ders. (Leithner) 87.
Kupfernickel von Michelsberg bei Plan (Stolba) 135.
Kupferoxyd, Einw. von Aether auf dass. (Guérout) 578.
Kupferoxydul, Reactionen dess. (Winkler) 309.
Kupferrubin (Ebell) 648. 738.
Kupfervitriolkrystalle, optische Beobachtung an solchen (Stolba) 129.
Kupferzinkelement, Einw. dess. auf Bromäthyl u. Olefine (Gladstone u. Tribe) 293. — Zersetzung des Jodallyls durch dass. (Gladstone u. Tribe) 510. — Einw. auf Chloräthylen u. Chloräthyliden (Gladstone u. Tribe) 565.
Kupferzinnlegirungen (A. Riche) 19.
Kyanophyll (Wiesner) 454.
Lackmus (Skraup) 424. — Behandlung desselb. (Mohr) 183.
Lackmusextract (Martenson) 406.
Lactid (Henry) 419.
Lactonsäure (Habermann) 374.
Lactoprotein (Selmi) 794.
Laming'sche Masse, Verarbeitung ders. 96.
Lampe für Weingeist, neue (F. Mohr) 33.
Lampertypie (Liesegang) 631.
Lanarkit (Story-Maskelyne u. Flight) 382.
Landpflanzen, Respiration ders. (Böhme) 492. 503. 521. 537.
Landwirthschaft, Liebig's Beziehungen zu ders. (Stohmann) 770.
Lanthan (Frerichs) 435. — Neutralisationswärme der Oxyde dess. (Thomsen) 244. — Verbindungen dess. (Cleve) 292. — Spectren dess. (Thalen) 786.
Laurostearin (Schiff) 419.
Leadhillit, chem. Zusammensetzung (Hintze) 553.
Leber, Glykogenbildung in ders. (Luchsinger; Salomon) 181. — Glykogengehalt ders. (Salomon) 708.
Leberthran, eisenhaltiger (J. Müller) 25.
Lecithin (Miescher) 313.
Leder, Goldlack für dass. (Böttger) 320.
Legirung, aus Iridium u. Platin (Deville, Debray u. Morin) 609.
Legirungen, Untersuchungen über dies. (A. Riche) 19. — die zum Prägen von Goldmünzen verwendeten (Peligot) 555. — goldhaltige (Skey) 648. — japanesische (Kalischer) 658. — Best. des Schmelzungs- u. Erweichungspunktes ders. (Gnehm) 722.
Leidenfrost'scher Versuch, Umkehrung desselb. (Hofmann) 353.
Leim, phosphors. Kalk als Nebenproduct bei der Fabrication dess. (Vogel; Kalvoda) 439.
Leinmehl, verfälschtes (Vigener) 428.
Leiter, elektrische, die in dens. enthaltene Anzahl von Aethermolekülen (Herwig) 81.
Leitungsfähigkeit galvan. geschmolzener Salze (Braun) 568.
Lepidium sativum, äther. Oel dess. (Hofmann) 676.
Leuchten der Flamme, Ursache dess. (Stein) 156.
Leuchtgas, Maschine zur Bereitung dess. (Fogarty) 201. — Analyse eines solchen aus Paraffinöl (Hilger) 440. — Reinigen dess. (Grahn) 711. — Vorgänge bei der unvollständigen Verbrennung dess. (Blochmann) 787.
Leucin, Schmelzen mit Harnstoff (H. Huppert u. Fr. Hofmeister) 38. — Vorkommen dess. neben Asparagin in den Wickenkeimen (v. Gorup-Besanez) 266. — Auftreten dess. neben Asparagin (v. Gorup-Besanez) 360.
Leucinsäure (Erlenmeyer u. Sigel) 658.
Leucinsäurenitril (Erlenmeyer u. Sigel) 658.
Levulinsäure (v. Grote u. Tollens) 758.
Licht, Interferenz dess. bei grossen Gangunterschieden (Müller) 66. — farbiges, Entstehung dess. durch elective Reflexion (Behrens) 66. — Wirkung dess. auf den elektrischen Widerstand des Selens (Sale) 66. — Fortpflanzung dess in bewegten Medien (Veltmann) 113. — Beziehungen zwischen der Dispersion u. Absorption dess. (Kundt) 242. — elliptische Polarisation dess. (Wiedemann) 258. — Einfluss dess. auf die Vegetation (Macagno) 312. — Beziehungen dess. zum Chlorophyll (Wiesner) 353. — das vom übermangans. Kali reflectirte Licht (Wiedemann) 385. — Mitbewegung dess. in bewegten Mitteln (Puschl) 401. — Einw. dess. auf Bromsilber (Lea) 417. — Veränderung des Zinnobers durch dass. (Heumann) 418. — Diffusion dess. (Soret) 497. — Messung der Geschwindigkeit dess. (Burgue) 529. — physiol. Wirkung dess. (Dewar u. Mc. Kendrick) 569. — Intensität des vom Glase reflectirten (Glan) 721. — Reflexion dess. (Lundquist) 546. 721.
Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers (Herm. Vogel) 49. (Schultz-Sellack) 305.
Lichtentwickelungen beim Schleifen harter Steinarten (Nöggerath) 66.
Lichtmessungen, meteorologische, selbstregistrirendes Instrument dazu (Roscoe) 289.
Lichtsäule über einer Feuersbrunst (Galle) 209.
Lichtschein u. Schatten des Kopfes (Lommel) 209.
Lichtstärke, Abnahme ders. nach dem Quadrate der Entfernung (Carstaedt) 113.
Lichtstrahlen, Reflexion ders. (Knoblauch) 225.

Lichtwirkung auf freies Chlor (E. Budde) 2.
Liebig, Justus von (Kolbe) 770.
Linksweinsäure, Lösungswärme ders. (Berthelot u. Jungfleisch) 268.
Liquor natri chlorati, Darstellung (H. Hager) 8.
Lister'scher Verband mit carbolisirter Gaze (J. Müller) 25.
Lithion, Best. dess. mittels des Spectroskops (Truchot) 314.
Lithionglimmer, Zusammensetzung dess. (Rammelsberg) 72.
Lithium (Truchot) 313. — Spectrum dess. (L. de Boisbaudran) 2. — Darstellung (Schnitzler) 592.
Lithofracteur, Versuche damit in Belgien (Burkart) 76.
Löffelkraut, äther. Oel dess. (Hofmann) 340.
Löslichkeit des schwefels. Bleioxydes in einer Lösung von essigs. Natron (Dibbits) 68.
Lösung, thermische Unters. der Vorgänge bei ders. (Berthelot) 289.
Lösungen, calorimetrische Untersuchungen über den Zustand ders. (Berthelot) 17. — Unters. über dies. (Berthelot) 462. 472. 652. 665. — übersättigte (Gernez) 754.
Löthen von platinirten Gläsern (Röntgen) 76. — des Aluminiums (Bablon) 76.
Löthrohr, Modification dess. (Dupré) 577.
Ludwigit (Tschermak) 808.
Luft, atmosphärische, Ammoniakgehalt ders. (P. Truchot) 3. — spec. Wärme ders. (Kurz) 273. — Diffusion zwischen feuchter u. trockner — (Dufour) 305. — Zusammendrückbarkeit ders. (Mendelejew u. Kirpitschew) 337. — Widerstand ders. gegen Planscheiben (Gernez) 497.
Luftbad (Habermann) 370.
Luftdruck, Einw. dess. auf den Keimungsprocess (Bert) 528.
Luftplatten, rechtwinklige, Schwingungen ders. (Kundt) 65.
Luftpumpe m. Quecksilberventil (Mitscherlich) 81.
Luftpyrometer mit Luftcompressionsmanometer (G. Codazza) 2.
Lupulin (Griessmayer) 328. — als Medicament (Sarrazin) 709.
Maassanalyse der Schwefelsäure u. des Chlors zur quantitativen Prüfung der Pottasche (Bohlig) 149.
Magen, Pepsinbildung in demselben (Ebstein u. Grützner) 71.
Magensaftsäure, Quelle ders. (Maly) 668.
Magnesia, schwefels., Prüfung ders. auf einen Gehalt an Alkalisalzen (Bilts) 104. — lactica 168. — sulphurica 169.
Magnesium, Trennung von Barium (Frerichs) 439. — Trennung von Calcium (Sonstadt) 569.
Magnesiumhydrat, Einw. von Schwefelkohlenstoff (Walker) 594.
Magnesiumlicht, Verhalten des Chlorophylls im — (Cossa) 305.
Magnesiumphosphat (Pavesi u. Rotondi) 467.
Magnete, gedämpfte, aperiodische Bewegung ders. (Du Bois-Reymond) 97. — Darst. auf elektrolytischem Wege (Beetz) 737.
Magnet-elektrische Maschinen auf der Wiener Ausst. (Fontaine) 193.
Magnetische Induction, Theorie ders. (Stefan) 179.
Magnetische Kräfte, Theorie ders. (Stefan) 179.
Magnetisirende Spiralen, Wirkung ders. (v. Waltenhofen) 226.
Magnetisirung des Stahles (J. Jamin) 33.
Magnetisirungsfunctionen verschiedener Eisenkörper (Stoletow) 305. — die, einer Kugel aus weichem Eisen (Fromme) 737.
Magnetismus (Gaugain) 449. — Vertheilung dess. in weichem Eisen (Jamin) 209. — Wirkungen dess. (de la Rive u. Sarazin) 242. — Wärmeerzeugung durch dens. (Cazin) 337. — chemischer (Prazmowsky) 529.
Majolikafabrik Ginosi zu Doccia bei Florenz (Jugler) 86.
Majonitkrystall, sanidinumrindeter vom Vesuv (vom Rath) 72.
Maischbrennapparat mit ununterbrochenem Betriebe (Stammer) 107.
Maischverfahren für Spiritusbrennereien (Hollefreund) 139.
Malonsäure (Osterland) 673. — Darstellung ders. (Franchimont) 260.
Maltose (Schulze u. Urich) 645.
Malz, Best. des Extractgehaltes dess. (Weiss) 285. — Analysen dess. (Mène) 520.
Mangan, Best. dess. im Roheisen (Piesse) 267. — Best. dess. im Spiegeleisen (Pary) 303. — Best. dess. (Willis) 345. — Oxyde dess. als glasfärbende u. entfärbende Agentien (Guhrauer) 660.
Mangangehalt des Eisens, Stahles u. der Erze, colorimetrische Probe auf (Koppmayer) 138.
Manganlegirungen (Terreil) 308.
Mangansuperoxyd, Regeneration dess. aus den Manganlaugen durch Stickoxyd (Kuhlmann) 94.
Mannit (Vignon) 568. — Rotationsvermögen dess. (Vignon) 2. — Wirkung seiner Lösung auf das polarisirte Licht (Vignon) 225. — Verhalten zu Ameisensäure (Henninger) 310. — Einw. von Wasser (Vignon) 568.
Mannitan (Vignon) 568.
Manometer, Kundt'scher (Dvořák) 81.
Manometrische Flammen (Kohn) 305.
Mariotte'sches Gesetz, Abweichungen der Gase von dems. (Budde) 273.
Marmor, Kitt für dens. 815.
Martin- und Bessemer-Stahl-Fabrication in Deutschland (Hupfeld) 151.
Maschinenriemen, lederne, Zusammenlöthen ders. 304.
Maschinenöle, Nachweis von Terpentinöl oder Rosmarinöl in dens. (Burstyn) 824.
Mechanisches Princip (Müller) 513.
Medicamente, Einw. auf bleihaltiges Zinn (Fordos) 661.
Meerschaum, Gewinnung in Anatolien 688.
Mehluntersuchung (Dietz) 170.
Melamin, Silberverbindungen desselb. (Zimmermann) 296.
Melanilin, krystallogr. u. opt. Untersuch. dess. (Arzruni) 549.
Melassenbildung (Anthon) 440.
Mennige, Fabrication ders. (J. Percy u. Wagner) 55.
Mercaptane, Ester ders. (Meyer u. Michler) 756.

Mercur, physische Beschaffenheit dess. (Zöllner) 242.
Mercuräthylchlorid (Maisch) 246.
Mercurbutyl (A. Cahours) 20.
Mercuridphenylammonchlorür (Forster) 298.
Mercurosobutyloxyd (A. Cahours) 21.
Mesaconsäure (Barbaglia) 323.
Mesitylen (Ladenburg) 674.
Mesityloxyd (Claisen) 674.
Messungen, erdmagnetische (Braun) 546. 721.
Metabromorthosulphotoluolsäure (Weckwarth) 515.
Metabromtoluol (Grete) 468.
Metachloranilin (Beilstein u. Kurbatow) 790.
Metachlorphenol (Kramers) 629. (Faust u. Müller) 629.
Metalle, Einfluss eines Chlorgehaltes auf die Eigenschaften ders. (Künsel) 87. — Agglomeration ders. mittels Wasserstoffes (Tribe) 308. — Agglomeration fein vertheilter durch Wasserstoff (Tribe) 386. — Verbindung des Wasserstoffs mit dens. (Troost u. Hautefeuille) 417. — Methode zur Best. ders. (Maumené) 569.
Metalllegirungen (Riche) 642. 680. — quantitative Analyse ders. (Lockyer u. Roberts) 362.
Metalllösungen, Verhalten von Phosphor zu dens. (Böttger) 321.
Metallsalze, Einw. von Wasserstoff auf ihre Lösungen (Russell) 447.
Metallspectren (L. de Boisbaudran) 2.
Metamere Körper, Siedepunktsverschiedenheiten ders. (Naumann) 258.
Metaoxybenzoesäure (Rudnew) 534.
Metasantonin (Cannizzaro u. Amato) 660.
Metasulphotoluolsäure (Limpricht u. v. Pechmann) 405
Metasulphozimmtsäure (Rudnew) 534.
Metatoluidin (Limpricht u. Lorenz) 326. 468. — Darstellung dess. aus käuflichem Anilin (Schad) 99.
Meteoreisen von Howard (J. L. Smith) 8. — Krystallgefüge dess. (Tschermak) 808.
Meteorit von Breitenbach, Asmanit in dems. (vom Rath) 72.
Meteoriten, zur Geschichte ders. (Berthelot) 40. — Vorkommen von Vanadium in dens. (Apjohn) 432. — die von Orvinio u. Chantaunay (Tschermak) 809.
Meteorologische Unterschiede der Nord- u. Südhälfte der Erde (Dove) 258.
Meteorologische Notizen (Budde) 114. (Clausius) 721.
Meteorsteinfall von Orvinio im Aug. 1872 (Ph. Keller) 8.
Methylacetat, Einw. von Brom auf dass. (Grimaux) 498. (Steiner) 673.
Methyläther, Darstellung dess. (Erlenmeyer u. Kriechbaumer) 404. (Kriechbaumer) 755. (Tellier) 630. — zur Kälteerzeugung (Tellier) 689.
Methyläthylacetessigester (Sauer) 392.
Methyläthylketon (Nelson) 340.
Methylal, Einwirk. auf Toluol, Benzylchlorid u. Diphenyl (Weiler) 675.
Methylalkohol, Ermittelung dess. im käuflichen Holzgeiste (Krell) 73. (Erlenmeyer) 788.
Methylanilin (Hofmann) 343.
Methylanilinsulphosäure (Mundelius und Limpricht) 757.
Methylanthracen (Weiler) 675. (Fischer) 676.
Methylbromür (Heckel) 694.
Methylchloracetol, Einw. von schwefligs. Salzen (Moss) 580.
Methyldiäthylbenzol (Jacobsen) 789.
Methyldiphenylamin, Verhalten dess. gegen Hitze (Graebe) 230. — Derivate (Gnehm) 773.
Methylenjodid, Verhalten gegen Aethylamin, Triäthylamin u. Anilin (Lermontoff) 673.
Methylhexylcarbinol (Schorlemmer) 658.
Methylhydantoinsäure (Baumann u. Hoppe-Seiler) 264. 265.
Methylisopropylketon (Schmidt u. Münch) 643. (Münde) 772.
Methyloxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Methyl-Phenäthyl-Keton (Ehrlich) 392.
Methylphenyl-Diphenylmethan, Synthese (Homilian) 675.
Methylsulphid, Additionsproduct der Bromessigs. mit dems. (Brown u. Letts) 391.
Methylsulphoxamid (Weddige) 295.
Methylthetin, bromwasserstoffs. (Brown u. Letts) 391.
Methylxanthogenamid (F. Salomon u. Manitz) 37.
Mikroskope, Leistungsfähigkeit ders (Helmholtz) 65. 243. — Leistungsfähigkeit ders. u. ihre Grenzen (Abbe) 161.
Mikrosommit (vom Rath) 72.
Milch (Selmi) 774. — condensirte, auf der Wiener Weltausstellung (Ott) 183. — Untersuchung ders. (Merklen) 378. — alkohol. Gährung ders. (Reichardt) 677. — Gerinnen derselb. (Vogel) 708. — zur Physik ders. (Fleischmann) 759. — Coagulation ders. (Hammarsten) 791.
Milchextract (Thiel) 487.
Milchsäure der Allylreihe (Pinner) 279.
Milchzucker, alkohol. Gährung dess. (Reichardt) 677.
Mineral, neues (Ducloux) 470. — neues aus Neu-Caledonien (Siversidge) 588. — neues von Brewig (Paijkull) 775. — neues von Staasfurt (Krause) 808.
Mineralbutter (Schmidt) 300.
Mineralchemie, Fortschritte derselb. (Rammelsberg) 215.
Mineralien, Grönländische (J. V. Janowsky) 8. 215. — Volumconstitution einiger Gruppen (Schröder) 29. — erzbegleitende Bildung ders. (Scheerer) 215. — aus dem Wismuthlager von Meymac (Ad. Carnot) 40. 600.
Mineralquellen, die, der Wiesbadener Wilhelmsanstalt (Fresenius) 360.
Mineralsäure, Einw. ders. auf Zucker (Feltz) 200. — freie, Ermittelung ders. (Mohr) 426. — Best. ders. in Essig (Strohl) 616.
Mineralvarietäten, thermoelektr. Eigenschaften ders. (Schrauf u. Dana) 344.
Mineralwasser, schwefelhaltiges von Luchon (Garrigon) 601. 662.
Mischungen bei Abschluss atmosphärischer Luft (Gscheidlen) 337.
Mischungswärme u. spec. Wärme von Flüssigkeitsgemischen (Winkelmann) 113.
Mispikel von Meymac (Ad. Carnot) 40.

Moldauwasser, Analyse dess. (Stolba) 136.
Moleculardistanz, Anwendung des mechanisch. Wärmeäquivalentes auf dies. (Weinberg) 609.
Moleculargewicht (Blake) 354.
Moleculargrösse, Anwend. des mechan. Wärmeäquivalentes auf dies. (Weinberg) 609.
Molecularkräfte, Einw. des mechan. Wärmeäquivaleutes auf dies. (Weinberg) 609.
Molecular-Verbindung der Essigsäure mit Brom u. Bromwasserstoff (Steiner) 260.
Moleküle (Maxwell) 241. — „Kampf um's Dasein" unter dens. (Pfaundler) 248.
Molybdän (Atterberg) 213.
Molybdänsäure, Wiedergewinn. ders. (Maschke) 196. — Erkennung ders. (Maschke) 198. — Verbindungen ders. (Debray) 386.
Molybdänsäurelösung als Reagens (Maschke) 197.
Molybdäns. Blei von Meymac (Ad. Carnot) 40.
Monamine, aromatische (Hofmann) 343.
Monazit, Identität dess. mit dem Turnerit (Pisani) 313.
Monobromacenaphtylen (Blumenthal) 659.
α-Monobromakrylsäure (Philippi u. Tollens) 322.
β-Monobromakrylsäure (Wagner u. Tollens) 323.
Monobrom-m-midotoluolsulphosäure (Jenssen) 263.
Monobrombuttersäure, Aether ders. (Tupoleff) 323.
Monobromnaphtalsäure (Blumenthal) 659.
Monobromparaxylol (Jannasch) 85.
Monochloracetal (Paterno u. Mazzara) 368. — Einw. auf Urethan (Bischoff) 356.
Monochlorakrylsäureäther (Pinner) 279.
Monochloraldehyd, Verbindung dess. mit Benzol (Hepp) 147. — mit aromat. Kohlenwasserstoffen (Hepp) 773.
Monochlorcitraconsäure (J. Gottlieb) 34.
Monochlorcitramalsäure, chlorfreie Derivate ders. (Morawski) 532.
Monochloroxaläthylin (Wallach) 296.
Monocyandiphenyl (Doebner) 421.
Mononitrobenzonaphtylamide (Ebell) 757.
Mononitrodiacetphenylendiamin (Biedermann u. Ledoux) 805. 806.
Mononitrophenylendiamin (Biedermann u. Ledoux) 806.
Moringasäure, Identität ders. mit der Oelsäure (Zaleski) 595.
Morphin, Prüfung des salzs. Chinins auf dass. (Frederking) 408. — Abwesenheit dess. in den Blumenblättern des Papaver Rhoeas (Attfield) 423. — Nachweis dess. neben Chinin (Jassoy) 439. — Nachweis dess. (Weppen) 603.
Morphium muriaticum 169. — Ausscheidung bei toxikologischen Analysen (Guhl) 742.
Morphinderivate, Oxydations- u. Zersetzungsproducte ders. (Mayer u. Wright) 328.
Motor, kleiner (Lippmann) 385.
Muffelöfen (Exeli) 139.
Murexid (Magnier) 581. (Reoch) 724.
Muscatstearopten (Flückiger) 281.
Muskel, Reductionsvermögen dess. (Gscheidlen) 436.
Muskelarbeit, Einfluss ders. auf die Eiweisszersetzung (Schenk) 405.
Muskelphysik (du Bois-Reymond) 215.
Nahrungsmittel, Conservirung ders. (Sharples) 132. (Almén) 661. — Einw. auf bleihaltiges Zinn (Fordos) 661.
Naphtalin, neue Derivate (J. B. Battersball) 52. Anwendbarkeit in d. Farbstofftechnik (Ballo) 201.
Naphtalinderivate (Hintze) 260.
Naphtalinroth (Hofmann) 357.
Naphtalsäure (Behr u. van Dorp) 468. (Blumenthal) 659.
α-Naphtol, Oxydationsproducte dess. (Dianin) 341.
Naphtole, isomere, Einw. von Eisenchlorid auf dies. (Dianin) 261.
Naphtylamin, Aldehydderivate dess. (Papasogli) 280. — zweifach-schwefligs., Einw. von Aldehyden auf dass. (Papasogli) 384. — Sulphosäuren dess. (Schmidt u. Schaal) 758.
Naphtylsulphide (Armstrong) 328.
Narcein, salzs. (Wright) 263. 312. — Reaction auf dass. (Vogel) 555.
Narkose mit Stickstoffoxydulgas (v. Nussbaum) 359.
Natracetessigester (Wislicenus) 391. — Einw. des Allyljodürs auf dens. (Zeidler) 392.
Natriäthacetessigester (Wislicenus) 391.
Natrium, wasserfreies schwefels., zwei isomere Modificationen dess. (de Coppet) 117. — pyrophosphoricum ferratum 169. — Verhalten dess. zu Brom u. Chlor (Merz u. Weith) 212. — Absorptionsspectrum (Roscoe u. Schuster) 577.
Natriumäthylat, Verhalten dess. beim Erhitzen (Merz u. Weith) 213. — Einw. von Brom auf dass. (Sell u. Salamann) 339. — Einw. auf Oxalsäureäther (Armstrong) 511.
Natriumalkoholat, Einw. von Phosphorpentachlorid auf dass. (Franchimont) 278.
Natriumamalgam, Einw. dess. auf ein Gemisch von Nitrobenzol u. Anilin (Alexejeff) 166. — Einw. dess. auf Nitrostyrol (Alexejeff) 166.
Natriumessigäther, Abkömmling dess. (Mixter) 339. — Einw. von Chloroform auf dens. (Oppenheim u. Pfaff) 547.
Natriumhydrosulphit, Reduction von Chlorsilber durch — (Scutari-Manzoni) 309.
Natriummetall (Böttger) 802.
Natriumnitropropylen (Brackebusch) 278.
Natriumpresse (Hofmann) 355.
Natriumsilicoaluminat, Dialyse dess. (Le Chatelier; Sainte Claire Deville u. Daubrée) 308.
Natriumtetrasulphat (Lescoeur) 306.
Natriumtriacetat (Lescoeur) 306.
Natron, doppeltkohlens. (Gehe u. Co.) 78. — ameisens., Reaction mit dems. (v. Richter) 99. — kohlens., im kohlens. Kali (Terreil) 122. — schwefels., Efflorescenz der beiden Hydrate dess. (Gernez; de Coppet) 212. — wasserfreies essigs. (Berthelot) 243. — schwefligs., Einw. auf Aethylidenchlorür (Bunte) 246. — ameisens., Einw. dess. auf benzoldisulphons. Kali (Armstrong) 326. — ricinols., Destillation dess. (Nelson) 340. — Best. dess. (Maxwell-Lyte) 345. — unterbromigs., Best. des Harnstoffs durch dass. (Magnier) 346. — ameisens., Verhalten dess. zu Platin- u. Palladiumsalzen (Böttger) 371. — wolframs. u. molybdäns., Zersetzung dess. durch Salmiak (Jean) 387. — essigsaures (Linnemann) 389.

Natronborocalcit, Borsäuregewinnung aus dems. (Gutzkow) 66.
Natronorthoklas, Analyse dess. (v. Gerichten) 438.
Natronsalpeter, Peruanischer 144.
Naturwissenschaften in ihrer Bedeutung für die sittliche Erziehg. d. Menschheit (Virchow) 45.
Nebenringe, Stefan'sche, am Newton'schen Farbenglase (Mach) 113.
Nebenstrom (Knochenhauer) 609.
Neottia Nidus avis, Färbung u. Grünwerden ders. (Prillieux) 423.
Nephrit (v. Schlagintweit-Sakünlünsky) 282.
Nervenphysik (du Bois-Reymond) 215.
Neubauten, Austrocknen ders. 656.
Ngaï-Campher (Hamburg u. Plowmann) 588.
Nichtleiter, elektrische Influenz ders. auf sich selbst (Riess) 242.
Nickel (Gehe u. Co.) 77. — neue Verbindung dess. mit Phosphor (Schenk) 464.
Nickelgrube Gab (Wimmer) 87.
Nickelsalze, Best. des Eisengehaltes ders. (Böttger) 407.
Nilabsatz, Analysen dess. (Knop) 301.
Niobverbindungen, Zusammensetzung derselb. (Rammelsberg) 72.
Nitramine, isomere, Verhalten ders. unter dem Einfluss der Alkalien (Wagner) 268. 342. — Ersetzbarkeit der Amidogruppe durch Hydroxyl (Biedermann u. Ledoux) 805.
Nitrate, Best. ders. in Trinkwässern (Donkin) 511.
Nitroacetnaphtalide, isomere (Liebermann u. Dittler) 280.
Nitroanissäure (Salkowski) 533.
Nitroanthracen (Schmidt) 261.
Nitrobenzanilid, Einw. von Reductionsmitteln auf dass. (Bell) 342.
Nitrobenzotoluidid (Bell) 757.
Nitrobutan (Demole) 402. 467.
Nitrocarbol (Preibisch) 245.
Nitrodiazoverbindung. (Limpricht u. Lorenz) 326.
Nitrodiazoxybenzoësäure (Michler) 326.
Nitrodiphenyl (Schultz) 260.
Nitrodiphenylamine (Austen) 677.
Nitrokresol (Wagner) 675.
Nitrolsäuren, Constitution ders. (Meyer u. Locher) 390. 449.
Nitromannitan (Vignon) 568.
Nitroorthobromparasulphotoluolsäure (Hayduck) 518.
Nitroorthokresolparasulphosäure (Hayduck) 518.
Nitrooxysulphobenzidanilid (Annaheim) 327.
Nitroparachlortoluol (Engelbrecht) 468.
Nitroparamidobenzoësäure (Salkowsky) 533.
Nitrophenol (v. Richter) 51. (Fittig) 261. (Salkowski) 230. 533. — Oxydation dess. (Goldstein) 404. — Verhalten dess. gegen Brom u. Chlor (Armstrong u. Prevost) 548. (Hübner) 659. — Verhalten gegen Schwefelsäure (Armstrong u. Brown) 548.
Nitrophenolsulphonsäuren, Haloidderivate ders. (Armstrong u. Prevost) 311.
Nitrophenylendiamin (Biedermann u. Ledoux) 806.
Nitropropan, normales (Meyer u. Locher) 390.
Nitropropylen (Brackebusch) 278.
Nitroprussidnatrium, als Reagens auf Alkalinität (Filhol) 330.
Nitrosalicylsäuren (Hall) 774.
Nitrosoäthylanilin (Griess) 280.
Nitrosodimethylanilin (Baeyer u. Caro) 435.
Nitrosophenol (Baeyer u. Caro) 436 548.
Nitrostyrol, Einw. von Natriumamalgam auf dass. (Alexejeff) 166.
Nitrosulphonsäure (Michaelis u. Schumann) 657.
Nitrosulphonsäureanhydrid (Michaelis u. Schumann) 658.
Nitrotoluidin (Limpricht) 375. (Cunerth) 483.
Nitrotolylsäuren, isomere (Fittica) 757. 807.
Nitroverbindungen d. Fettreihe (Meyer) 213. 245.
Nordlicht, Spectrum dess. (Angström) 243. — elektr. Entladungen in dems. (Lemström) 609.
Nordsee, wissenschftl. Unters. ders. (Karsten) 242.
Normalflammen, constante (Wartha) 258.
Normal-Münzplatten d. engl. Münze (Roberts) 283.
Normaltemperatur, Erzeugung ders. bei Spindelungen (Gawalovski) 593.
Nucleïn (Mischer) 313.
Obstbäume, Gummi ders. (Prillieux) 215.
Octylsäure (van Renesse) 323.
Oculars pectroskop für Sterne (Zöllner) 737.
Oelsäure, Identität ders. mit der Moringasäure (Zaleski) 595.
Oelsäurehaltige Abflusswässer d. Textilindustrie, Benutzung ders. (Vohl) 62.
Oenanthylsäure (Grimshaw u. Schorlemmer) 310.
Oenocyanin, Best. dess. (Grassi) 315.
Olefine, Einw. des Kupferzinkelementes auf dies. (Gladstone u. Tribe) 293.
Oligoklas, Analyse dess. (v. Gerichten) 438.
Olivin - Alkohol - Sauerstoff - Licht (Harnecker; Stein) 641.
Olivinfels (Cossa) 662.
Opium, Prüfung dess. auf einen Gehalt an Morphin (C. Arnoldi) 54.
Opiumbasen (Hesse) 263.
Optische Beobachtung an Kupfervitriolkrystallen (Stolba) 129.
Optische Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe (Ley) 97.
Optische Untersuchungen über isomorphe Substanzen (Topsoe u. Christiansen) 258.
Orcin (Weselsky) 325. — Jodderivate dess. (Stenhouse) 297. 325. — Phtalein desselben (Fischer) 677.
Organische Körper, Atomformeln ders. u. Rotationsvermögen ihrer Lösungen (Le Bel) 785.
Organische Stoffe, Nachweis ders. (Vohl) 315.
Organismen, Erzeugung in keimfreien Flüssigkeiten (Onimus) 725.
Organismus, thierischer, Verbrennung in dems. (Schützenberger) 313.
Ornamentguss aus Eisen (Schott) 86.
Oroselon (Hlasiwetz) 375. (Hlasiwetz u. Weidel) 772.
Orseille, Verfälschungen (Hock) 575.
Orthoamidoparasulphotoluolsäure (Hayduck u. Limpricht) 357. 794. (Hayduck) 517. 789.
Orthoamidophenol, Umwandlung in Orthodichlorazophenol (R. Schmidt u. P. G Bennewitz) 5. — salzs., zur Bestimmung des Chlorkalkes (R. Schmidt u. P. G. Bennewitz) 9.

Orthoamidophenolsulphosäure (Schmidt u. Bennewitz) 5.
Orthobromparasulphotoluolsäure (Hayduck) 517.
Orthodiazophenolsulphosäure (Bennewitz) 22.
Orthodichlorazophenol aus salzs. Orthoamidophenol (Schmidt u. Bennewitz) 5.
Orthojodtoluol (Kekulé) 586.
Orthokresol (Kekulé) 586.
Orthonitrobenzoësäure, Darst. d. Terephtalsäure aus ders. (Paterno u. Oglialoro) 368. — Einw. von Salpeterschwefelsäure (Griess) 676.
Orthonitrobenzol (Rinne u. Zincke) 778.
Orthonitroparatoluidin, Verbindungen dess. (Cunerth) 485.
Orthophosphorsäure, Wärmetönung bei der Bildung ders. (Thomsen) 589. 604.
Orthosulphotoluolsäure (Jenssen) 486.
Orthotoluidinsulphosäure (Limpricht u. Pagel) 758.
Orthotoluylsäure, Oxydation ders. mit Chromsäure (Jannasch) 262. — Oxydation ders. zu Phtalsäure (Weith) 645.
Osmiumsäure (Deville, Debray u. Morin) 610.
Osmose, Vorlesungsversuch (Heintz) 529.
Ostruthin (v. Gorup-Besanez) 359.
Ostsee, wissenschaftl. Unters. ders. (Karsten) 242.
Oxäthentoluidin (Demole) 326.
Oxaläthylin (Wallach) 296.
Oxaline (Lorin) 21.
Oxalobutyläther (A. Cahours) 21.
Oxalsäure, Reinig. ders. (Stolba) 119. — schwefelhaltige Derivate ders. (Weddige) 294. — Oxydation ders. durch Salpetersäure (Erlenmeyer, Sigel u. Belli) 391. — Verbindungen ders. mit Calcium, Magnesium etc. (Hilger; Fresenius) 601. 602.
Oxalsäureäther, Einw. von Natriumäthylat auf dens. (Armstrong) 511.
Oxalsäuremethylester, Darst. (Erlenmeyer) 788.
Oxaluramid, Synthese dess. (Carstanjen) 295.
Oxalursäure, Einw. des Phosphoroxychlorürs auf dies. (Grimaux) 120. — Zusammenhang mit der Allophan- u. Alloxansäure (Salomon) 449.
Oxalharnstoff, Synthese dess. (Grimaux) 120.
Oxamethan, cyanurs. (Grimaux) 214.
Oxaminsäure, Darst. durch Oxydation des Glykokolls (Engel) 706.
Oxyanthrachinon (Baeyer u. Caro) 568.
Oxybenzoësäure, Condensationsproduct ders. (Barth u. Senhofer) 53. — Darstellung aus Phenol u. Kohlensäure (Kolbe) 4. — Jodsubstitutionsproducte ders. (Waselsky) 420.
Oxycinchomeronsäure (Weidel) 358.
Oxycinchonin (Skalweit) 428.
Oxydationsmittel (Thomsen) 17. 145. 291. — Verhalten ders. geg. organ. Substanzen (Sigel u. Belli) 581.
Oxydationsproducte des Dichlorhydrins (Markownikoff) 165.
Oxyde, Methode zur Best. ders. (Maumené) 569.
Oxydibenzylsulphosäure (Kade) 280.
Oxypropansulphonsäure (Müller) 213.
Oxysäuren, die der Fettsäurereihe, Oxydation ders. (Ley u. Popoff) 408.
Oxysalicylsäure (Demole) 807
Oxysulphobenzid, Derivate desselb. (Annaheim) 68. 392.
Oxytoluylsäure (Fittica) 548.
Oxyuvitinsäure (Oppenheim u. Pfaff) 547.
Ozon (Andrews) 593. — Entstehung u. Eigenschaften desselb. (Lamont) 244. — Verhalten dess. zu Wasser (Schöne) 274. — als Mitwirker bei der Oxydation ätherischer Oele (Kingzett) 566. 341. — Oxydation von Alkohol u. Aether durch dass. (Wright) 356. — Erzeugung dess. durch Elektricität (Wright) 497. — physiol. Wirkung (Redfern; Dewar u. Mc. Ivor) 600. — Best. dess. (Tommasi) 601. (Giannetti u. Volta) 770. — Bildung dess. bei Verbrennung (Radulocoitsch) 754. — Verhalten dess. geg. Wasser u. Stickstoff (Carius) 770. — Untersuchungen dess. (v. Lösecke) 786. — Best. dess. in der Luft (v. Pettenkofer) 828.
Palladium, elektromotorische Kraft dess. (Villari) 401.
Palladiumblech, Aufbewahrung u. Eigenschaften dess. (Böttger) 226.
Palladiumoxydul in Wasserstoffgas (Wöhler) 770.
Palladiumsalz (Wöhler) 803.
Palladium-Wasserstoff (Troost u. Hautefeuille) 276.
Pankreasferment, Zersetzung dess. durch Fibrin (Hüfner) 549.
Papaver Rhoeas, Abwesenheit des Morphins in den Blumenblättern dess. (Attfield) 423.
Papier, haltbares gesilbertes 544. — dendritische Flecken auf demselben (Adrian) 569. 664.
Papierfabrication, neue Rohmaterialien ders. 63.
Papyrotypie (Abney) 696.
Paraamidotoluolsulphosäure (Jenssen) 263.
Parabansäure, Synthese ders. (Grimaux) 120. — Salze ders. (Menschutkin) 420. — Constitution ders. (Menschutkin) 230.
Parabanorthosulphotoluolsäure (Jenssen) 486.
Parabromtoluylsäure aus krystallisirend. Bromxylol (Jannasch u. Dieckmann) 85.
Parabuxin (Pavesi u. Rotondi; Pavia) 359.
Parachlororthosulphotoluolsäure (Jenssen) 486.
α-Parachlorsulphitoluol (Engelbrecht) 468.
Paracyankohlensäureamid (Weddige) 614.
Paracyankohlensäureisobutyläther (Weddige) 614.
Paracyankohlensäuremethyläther (Weddige) 614.
Paracyankohlensäuremethylamid (Weddige) 614.
Paracyankohlensäurephenylamid (Weddige) 614.
Paradimethylbenzol (Jannasch) 84.
Paraffin, Einw. von Salpeters. auf dass. (Pouchet) 611.
Parakresol, Abkömml. (Armstrong u. Field) 587.
Parakresolorthosulphotoluolsäure (Jenssen) 486.
Paramidometasulphotoluolsäure (v. Pechmann) 789.
Paramidoorthosulphotoluolsäure (Jenssen) 485.
Paramylum, Oxydationsproducte dess. mit Brom, Wasser u. Silberoxyd (Habermann) 374.
Paranitroorthosulphotoluolsäure (Jenssen) 485.
Paranitrotoluolsulphosäure (Jenssen) 262.
Paranisidin (Salkowski) 584.
Parasoxybenzoësäure (Rudnew) 554. — Darst. aus Phenol u. Kohlensäure (H. Kolbe) 4. 262. — Jodsubstitutionsproducte ders. (Waselsky) 429.

Parasulphozimmtsäure (Rudnew) 534.
Paratoluidin (Wagner) 342. — quant. Best. dess. neben Orthotoluidin (Lorenz) 457.
Paratoluylsäure, Bildung ders. bei Oxydation von krystall. Xylol mit verdünnter Salpetersäure (Jannasch) 84.
Parenchyme der Pflanzen (Maudet) 121.
Parmesankäse, Bereitung 652.
Pateraprocess in Mexiko 155.
Pendel, materielle Schwingungsdauer derselben (Bender) 65.
Pendelversuche, Bessel'sche (Lübeck) 81.
Pentabromaceton (Grimaux) 388.
Pepsin, calorimetr. Best. dess. (Grützner) 346.
Pepsinbildung im Magen (Ebstein u. Grützner) 71.
Pepsinpräparate (Hager) 300.
Pepton, Natur desselb. (H. Huppert u. Fr. Hofmeister) 38.
Perbromate (Muir) 274.
Persulphocyan (Ponomareff) 597.
Petroleum, Vorkommen in Mittel-Galicien (W. Castendyck) 8. — Heptane dess. (C. Schorlemmer) 50. — afrikanisches (Bisio) 312.
Peucedanin (Hlasiwets u. Weidel) 772.
Pfeffermünsöl, Prüfung dess. (Flückiger) 428. — (Calmberg) 668.
Pflanze, chem. Vorgänge in ders. (Emmerling) 642.
Pflanzen, Assimilation von Ammoniak (Mayer u. Koch) 5. — Einwirkung von schwefliger Säure (Schröter) 23.
Pflanzenaschen, Natrongehalt ders. (Bunge) 405.
Pflanzenfette, Constitution ders. (König, Kiesow u. Aronheim) 266.
Pharmacopoea Germanica (Flückiger) 149. 167.
Phenanthren, Synthese dess. (Graebe) 230. — Reindarstellung dess. (Schmidt) 261. — Hydrüre dess. (Barbier) 615. — gleichzeitige Bildung dess. mit Antharcen (Barbier) 616. — Derivate (Ostermayer) 659.
Phenol, Reactionen dess. (Pollacci) 311. — Einw. von Bleioxyd auf dass. (Behr u. van Dorp) 311. — Farbenreactionen dess. (Cotton) 262. — Einw. von Chlornitroxyl (Tilden) 598. — Verbindung mit Aldehyden (ter Meer) 676. — Nitrosabkömmlinge (Post) 773.
Phenole, Einw. der salpetrigen Säure auf dies. (Liebermann) 279. — Einw. von Amiden auf dies. (Guareschi) 297. — substituirte, Constitution ders. (Post) 297. — substituirte (Beilstein u. Kurbatow) 756.
Phenolparasulphosäure, Einwirkung von schmelzendem Kali (Lincke) 35. — Stellung der Sulphogruppe in ders. (Armstrong) 548.
Phenoltrisulphosäure (Senhofer) 54. (Annaheim) 68.
Phenolsulphosäuren, substituirte (Post u. Brackebusch) 262.
Phenolfarbstoffe (Liebermann) 503.
Phenyläther, der, geschwefelter Phosphorsäuren (Schwarze) 740.
Phenylallyl (Radsiszewski) 324.
Phenylbenzoesäure (Doebner) 421.
Phenylbromäthyl, Constitution desselb. (Radsiszewski) 261. (Bandrowski) 598.
Phenylbutylens., Synthese dess. (Aronheim) 311.
Phenylcarbamidol, Identität dess. mit Diphenylharnstoff (Lossen) 534.
Phenylchloracetamid, Einwirk. von Ammoniak (Tommasi) 566.
α-Phenylendiamin, Derivate (Lussy) 677.
Phenylenoxaminsäure (Klusemann) 676.
Phenylharnstoff, krystallogr. u. opt. Unters. dess. (Arsruni) 549.
Phenylhydroxylacetamid (Tommasi) 567.
Phenylnaphtalin (Graebe) 453.
Phenylphosphin (Michaelis) 231.
Phenylpropionsäure (Hofmann) 343. (Rügheimer) 420.
Phenylpropylalkohol, normaler (Rügheimer) 420.
Phenylsäure (Jacquemin) 266. — farblose krystallisirte (Schnitzler) 744.
Phenylsenföl, Entschwefelung dess. (Hofmann) 468. (Weith; Hofmann) 598.
Phenylsulphoxamid (Weddige) 295.
Phenyltoluol, Einw. von Wärme (Barbier) 707.
Phenyltrichloracetamid (Meldola u. Tommasi) 280.
Phenylxylol, Einw. der Wärme auf dass. (Barbier) 643.
Phloretin, Darstellung (Schiff) 469.
Phloretinsäure, Darstellung (Schiff) 469.
Phloroglucid (Schiff) 469.
Phloroglucin (Benedikt) 325. — Darstellung (Schiff) 469.
Phloroglucinanhydrid (Hlasiwetz) 758.
Phoron (Claisen) 674.
Phosen (Barbier) 615.
Phospham (Salzmann) 354.
Phosphate, Best. von Thonerde u. Eisen in dens. (Esilmann) 266. — lösliche, zu Agriculturzwecken (Millot) 329. — Rolle ders. bei der Fäulniss (Lefort) 500.
Phosphenylsäure (Michaelis u. Mathias) 644.
Phosphor (Troost u. Hautefeuille) 417. — Messung der Krystalle dess. (W. Story-Maskelyne) 3. — Darstellung in Krystallen (W. D. Herman) 3. — Verh. dess. zu Metalllösungen (Böttger) 321. — schwarzer (Ritter) 116. (Blondlot; Thenard) 321. — Verhalten dess. zu Chlor u. Brom (Merz u. Weith) 212. — rother, Verbrennungswärme verschiedener Varietäten dess. (Troost u. Hautefeuille) 290. — Umwandlung des gewöhnl. — in amorphen (v. Schrötter; Geissler) 306. — neue Verbindung dess. mit Nickel (Schenk) 464. — Phosphorescenz dess. (Joubert) 497. — Rolle dess. bei der Fäulniss (Lefort) 500.
Phosphorantimon (Ramsay; Mac Ivor) 98.
Phosphorchloride, Einw. ders. auf die Phosphorsäuren (Genther) 245.
Phosphordijodür, Einw. von Chlorsilber auf dass. (Gautier) 228.
Phosphorige Säure, Constitution ders. (Zimmermann) 293. — krystallisirte (Williams) 511. — Wärmetönung bei der Bildung derselben (Thomsen) 589. 604.
Phosphorigsäureäthylester, Constitution dess. (Zimmermann) 293.
Phosphoroxylchlorür auf Oxalursäure (Grimaux) 120.
Phosphorpentabromid, Einw. von — auf Acetaldehyd (Tawildarow) 340.

Phosphorpentachlorid, Einw. dess. auf Natriumalkoholat (Franchimont) 278.
Phosphorpentasulphid, Einw. dess. auf Terpene (Wright) 566.
Phosphorsäure, Einfluss auf die Entwicklung der Haferpflanzen (E. v. Wolff) 22. — als Reagens auf Alkaloide (Nowak u. Kratschmer) 27. — Darstellung ders. (Scheibler) 195. — Benutzung ders. zur Entkalkung der Zuckersäfte (Scheibler) 200. — Bestimm. ders. (Abesser, Jani u. Märker) 11. (Heintz) 345. (Jean) 375. — Prüfung ders. mit Schwefelwasserstoff (Sarrasin) 426. — Verbindungen ders. mit Calcium, Magnesium etc. (Hilger; Fresenius) 601. 602.
Phosphorsäuren, Einw. der Phosphorchloride auf dies. (Geuther) 245. — geschwefelte, Phenyläther ders. (Schwarze) 740.
Phosphors. Magnesia, Verbind. ders. mit Untersalpeters. (Luck) 690.
Phosphorsuperchlorid (Cronander) 212. — Einw. auf Aethylendisulphonsäure (Koenigs) 673.
Phosphorverbindungen, aromatische (Michaelis) 231. (Michaelis u. Mathias) 644.
Phosphorwasserstoff, flüssiger, Dampfdichte dess. (Wurtz; Croullebois) 291. — flüssiger (Hofmann) 338.
Photochemische Untersuchungen (Merget) 110.
Photocopirverfahren (Benneder) 107.
Photographie, astronom. (Schultz-Sellack) 347.
Photographien, weiche u. brillante (Engelmann) 112.
Photographische Abdrücke in Platin, Iridium etc. (Willis) 283.
Photographisches Verfahren mit Collodion (de Constant) 284.
Photometer, Bunsen'sches (Rüdorff) 226.
Photometrische Unters. (Bohn) 66. (Berg) 401.
Photostereotypie (F. Fink) 28.
Phtalsäure (Weith) 645. — neue Bildungsweise (Weith u. Bindschedler) 676.
Phtalsäuren, Schwefelverbindungen ders. (Schreder) 405.
Physikalische u. kosmische Erscheinungen in Nordafrika u. Westasien (Ehrenberg) 242.
Physiologische Wirkung (Blake) 354.
Physische Constitution der Sonne (Vicaire) 113.
Physische Empfindungen, Messung ders. (Plateau) 81.
Pilze, Ernährung u. Stoffbild. ders. (Zöller) 550.
Pimarsäure (Cailliot) 342.
Pinakolin (Friedel) 278. — Constitution dess. (Buttlerow) 403.
Piperidin, Constitution dess. (Fittig u. Mielck) 422.
Piperin, Constitution dess. (Fittig u. Mielck) 422.
Piperinsäure, Constit. ders. (Fittig u. Mielck) 422.
Pituri, ein neues Narcoticum 205.
Pivalinsäure, Identität ders. mit der Trimethylessigsäure (Buttlerow) 404.
Platin, brüchiges (Reichardt) 595. — Doppelcyanine dess. (Holst) 786. — Reduction dess. (Vulpius) 786.
Platinbasen, ammoniakalische (Cleve) 213.
Platinerz, Abscheidung des Iridiums aus dems. (Deville, Debray u. Morin) 609.
Platinfabricate (Beilstein) 176.
Platinfeuerzeuge, Döbereiner'sche, sichere Zündung ders. (Grüel) 119.
Platinschutztiegel (Stolba) 114.
Podocarpinsäure (Oudemans) 85.
Podocarpsäure (Oudemans) 436.
Polarisation, galvanische, in gasfreien Flüssigkeiten (Helmholtz) 88. — Wirkung ders. auf alternirende Ströme (Kohlrausch) 225. — galvanische (Koosen) 225. (Müller) 370. — galvanische durch Chlor und Wasserstoff (Macaluso) 385. — die, durch Diffusion des Lichtes (Soret) 609.
Polarisationsbatterien (M. Jacobi) 17. (v. Jacobi) 113.
Polarisationserscheinungen durch Diffusion des Lichtes (J. L. Soret) 17.
Pole, directe u. indir. Best. ders. an Magneten (Petruschewski) 513.
Polyoxypropylene (Reboul) 565.
Polythionsäuren (Spring) 657.
Porcellan (Behrens) 84. — Structur dess. (Behrens) 576.
Porcellan- u. Majolikafabrik Ginori zu Doccia bei Florenz (Jugler) 86.
Porphyr (Reichardt) 694.
Pottasche (Gehe u. Co.) 78.
Presshefe, Erzeug. ders. aus Bierhefe (Divis) 288.
Propargyl (Henry) 419.
Propionsäure, Darstellung aus Kohlenoxyd (H. Kolbe) 19.
Propionsulphosäure (Kurbatow) 532.
Propylacetylen, normales (Bruylants) 455.
Propylenchlorobromüre (Reboul) 498.
Propylenoxyd, normales (Reboul) 565.
Propylglykol, normaler, Aether dess. (Reboul) 498. 565.
Propylnitrolsäure, Darstellung ders. (Meyer u. Locher) 391. 449.
Propylpseudonitrol (Meyer u. Locher) 449.
Protamin (Mischer) 313.
Proteïnverbindungen (Baumstark) 100.
Protuberanzen (Reye) 321. — Erklärung ders. (Zöllner) 81.
Pseudonitropropan (Meyer u. Locher) 390.
Pseudoschwefelcyan (Ponomareff) 597.
Puddeln im Danksofen (Lasserre) 153. (Bodmer) 303. (Tunner) 489.
Puddelöfen, Danks' rotirende 75. — die rotirenden von Sellers u. Ehrenwerth. 86.
Puddelverfahren, Danks', auffällige Resultate bei dems. (Drown) 107.
Pulverkohle (Welti) 648.
Purpurin, Synthese (de Lalande) 660. (Rosenstiehl) 692.
Purpursäure (v. Sommaruga u. Skraup) 421.
Putzpulver für echte Goldwaaren 208.
Pyridinbasen, physiol. Wirkung ders. (Mc Kendrick) 775.
Pyrocinchonsäure (Weidel) 358.
Pyrogallol (Jacquemin) 326. — Sulphosäuren dess. (Personne) 21.
Pyrogallussäure, Verhalten zu Eisensalzen (Jacquemin) 27. 417.
Pyrogentisinsäure (Hlasiwetz u. Habermannn) 588.
Pyrokatechusäure, Einw. von Brom auf dieselbe (Stenhouse) 298.

Pyrometer, akustisches (Chautard) 210. 754.
Pyrophosphors. Salze (Pahl) 212. 322.
Pyrophysolith (Klemm) 216.
Pyroweinsäure, isomere (Tupoleff) 310. (Markownikoff) 148.
Quarz (vom Rath) 215.
Quarze, farbenschill. (Reusch u. vom Rath) 215.
Quarzstufe aus Indien (vom Rath) 72.
Quecksilber (Gehe u. Co.) 77. — Wärmeleitungsvermögen dess. (Herwig) 273. — Gewinnung dess. aus den Erzen (Patera) 409. — ölsaures (Hilger u. Christen) 425. — Verbindungen dess. (Heumann) 642. — Reinigung (Leeds) 721.
Quecksilberamide (Oppenheim u. Pfaff) 357.
Quecksilberdampf, galvan. Leitungsfähigkeit dess. (Herwig) 370.
Quecksilbererz, Vork. in Kärnten u. Krain (Lipold) 616.
Quecksilberhandel im J. 1873. (Burkart) 216.
Quecksilberjodid, Verbindungen dess. mit Chlorsilber (Lea) 322.
Quecksilberpumpe (Mendelejew) 401. (de las Marismas) 689. — Modification ders. (Joule) 289.
Quecksilberofen, Patera's (Küstel) 199.
Quecksiberoxyd, schwefels. (Ditte) 770.
Quecksilberphenylxanthogenamidsilbernitrat (Stephanowitz) 405.
Quecksilberventil-Luftpumpe (Mitscherlich) 81.
Räuchern von Fleischwaaren (Nessler) 126.
Räucherpatronen zur Vertilgung von Feldmäusen (Grauer) 384.
Reactionen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (Berthelot) 210.
Reagenspapier für Harnstoff (Musculus) 234.
Reagenspapiere (Mohr) 183.
Rechtsweinsäure, Lösungswärme ders. (Berthelot u. Jungfleisch) 268.
Reduction, Elementaranalyse durch dies. (Cretier) 345.
Reduction des chlors. Kalis durch Eiter (Binz) 71.
Reductionsmittel (Thomsen) 17. 145. 191.
Reductionsvermögen, das, des thätigen Muskels (Gscheidlen) 436.
Reflexion, elective, Entstehung von farbigem Lichte bei ders. (Behrens) 66.
Regen, Menge u. Ammoniaksalpetersäuregehalt dess. in Florenz etc. (Bechi) 367.
Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur (Puluj) 178.
Reiseskizzen aus den Ver. Staaten von Nordamerika (Hartmann) 76. 199.
Resorcin, Bildung aus Dinitrobenzol (Wurster u. Nölting) 549.
Respirationsversuche mit Schafen (Fleischer) 6.
Rhabarber, Species u. Heimath ders. (Langethal) 282.
Rhagit (Winkler) 661.
Rheochord (Müller) 2.
Rhodanammonium, Einw. von Chlorkohlensäureäther auf dass. (Delitsch) 595.
Rhodankalium, Einw. von Benzoylchlorid auf dass. (Lössner) 724.
Rhodium, metallisches, neue Eigenthümlichkeit dess. (Deville u. Debray) 513.
Ricinusöl, Zersetzungsproducte dess. (Nelson) 691. 595.
Rindfleischsorten (Mène) 630.
Rivolit (Ducloux) 470.
Röhren, gusseiserne, Schutz ders. gegen saure Wässer (Engelhardt) 379.
Rösten des Flachses (Friedländer) 156.
Röstöfen, zur Schwefelkiesverbrenn. (Bode) 346.
Roggenmehl, Glykose dess. (Poehl) 519.
Roheisen, Fortschritte in der Erzeugung dess. (Hupfeld) 555.
Rohpetroleum, Vork. von Säuren in dems. (Heil u. Medinger) 674.
Rohsalpeter, Beimengungen dess. (Guyard) 588.
Rohrzucker, Hemimorphismus dess. (Baumhauer) 375. — Ausbeute an Alkohol aus dems. (Friedländer) 651.
Rohzucker, Best. des theoretischen Rendements dess. (Scheibler) 138. — Entfeuchtung dess. (Gawalovski) 194.
Rollsteinrücken (Müller 737.)
Roselith (Winkler) 661.
Rosmarinöl, Nachweis dess. in Maschinenölen (Burstyn) 824.
Rosolsäure (M. Prud'homme) 54. — Darstellung ders. (Böttger) 160.
Rosskastanie, Unters. eines Präparates aus den Früchten ders. (Bender) 665.
Rothfärbung der Knochen durch Krappfütterung (H. Weiske) 24.
Rothwein, Unters. (Scheitz) 710. — Prüfung dess. auf Farbstoff (Mellies) 825.
Rüben, Zuckerbestimm. ders. (Heintz) 727. 835.
Rübenbrei, Pressen zum Auspressen dess. in Zuckerfabriken (Baudet u. Boire) 665.
Rübengummi, Einfluss dess. auf die Praxis der Rübenzuckerfabrication (Scheibler) 77.
Rübenzuckerindustrie (Wrede) 155.
Runkelrübe, Unters. ders. auf Traubenzucker (Krause) 105.
Runkelrüben, Best. mineralischer Bestandtheile im Safte ders. (Borodulin) 170.
Rutil (vom Rath) 521.
Saccharometer (Laurent) 210.
Saccharomyces cerevisiae u. der freie Sauerstoff (Mayer) 859.
Säulen, elektromotor. Kraft ders. (Crova) 305.
Säuren, Bindungsverhältnisse der — u. Basen (Wiedemann) 386. — freie, Auffindung ders. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen (Rabuteau) 587.
Salicylsäure, Darstellung aus Phenol u. Kohlensäure (Kolbe) 4. — Darstellung u. Eigenschaften (Kolbe) 617. 632. — Jodsubstitutionsproducte ders. (Waselsky) 420.
Salicylsäuremethyläther (Nietzky) 375.
Salmiak, Zersetzung von wolframs. u. molybdäns. Natron durch dass. (Jean) 387.
Salpeter, Vorkommen dess. in zwei Varietäten von Amarantus (Boutin) 280. — das peruanische Monopol dess. 512.
Salpeteräther, Umwandlung der Alkohole in dens. (Champion) 322.
Salpetersäure (Stöver) 756. — wasserfreie (Berthelot) 244. — Zersetzung ders. in der Wärme (Carius) 245. — Auffindung ders. im Wasser (Kämmerer) 283. — Anwendung ders. zur Nachweisung der Nitrate im Trinkwasser (Bolas)

283. — Prüfung auf diese mittels Eisenvitriol (Bolas) 283. — Einwirkung ders. auf das Allyldichlorhydrin (Henry) 324. — Einw. auf Terpentinöl (Guignet) 598. — Einw. auf Paraffin (Pouchet) 611. — Best. (Fischer) 727. — Bildung (Carius) 771.

Salpetersäureanhydrid, Einwirkung auf Wasser, Schmelzungswärme u. Verdampfung dess. (Berthelot) 142. 143.

Salpeterschwefelsäure, Einw. auf Orthonitrobenzoësäure (Griess) 676.

Salpetrige Säure (Berthelot) 82. 141. — Condensation ders. (Chandelon) 151. — Einw. ders. auf Phenole (Liebermann) 279. — Einw. ders. auf Aethylanilin (Griess) 280. — Entdeckung ders. in natürlich. Gewässern (Fresenius) 282. — Auffindung ders. im Wasser (Kämmerer) 283. — Einw. ders. auf Dimethylanilin (Baeyer u. Caro) 435. 548. — Bildung (Carius) 770.

Salpetrig-Salpetersäureanhydrid, Einw. dess. auf Arsenchlorür u. Borchlorid (Geuther) 244.

Salpetrigs. Silber, Einw. von Bromallyl (Schiff) 673.

Salylsäure, Natur ders. (Kolbe) 4.

Salz, Bestandtheile des bei Concentration der Salzsoole entstehenden (Gustavson) 754.

Salzberg, Haller, Beschreib. dess. (Heppner) 72.

Salze, saure, Constitution ders. in Lösungen (Berthelot) 17. — Regelmässigkeit bei der Diffusion ders. (Sachsse) 237. — saure (Lescoeur) 306. — wasserhaltige, Dissociation ders. (Wiedemann) 354. — isomorphe, Molecularvolumina ders. (Pettersson) 355. — Beziehungen zwischen der Löslichkeit ders. u. ihrem Krystallwasser (Scherbatschew) 384. — geschmolzene, galvan. Leitungsfähigkeit ders. (Braun) 563. — krystallisirte, Dissociation ders. (Favre u. Valson) 776.

Salzgewinnung in Preussen im J. 1872 151.

Salzlager, Stassfurter, neuere Aufschlüsse auf dems. (Prietze) 282.

Salzlösungen, Transpiration ders. (Hübener) 65. — chemische Constitution ders. (Hartley) 354.

Salzsäure, Befreiung ders. von Arsen (Hager) 98. — Condensation ders. (Chandelon) 151. — galvan. Leitungsvermögen ders. (Grotrian) 370. Vork. ders. im Magensafte (Rabuteau) 535.

Salzwerksproduction, die, Englands (Burkart) 379. — die, im preuss. Staate. 379.

Sandelholz, rothes 704. 720.

Sandsteine, dolomitische, aus der Silurformation (Stolba) 134.

Santonin (Hesse) 54. (Cannizzaro u. Sestini) 366. — Einw. von Aethylchlorür auf dass. (Sestini) 790.

Santoninnatron (Hesse) 54.

Santoninsäure (Hesse) 54.

Santonsäure (Cannizzaro u. Sestini; Hvoslef) 367. — Einw. von Jodwasserstoff auf dies. (Cannizzaro u. Amato) 660. — Einwirk. von Aethylchlorür auf dies. (Sestini) 790.

Sarkosin, Einw. von Kaliumcyanat auf dass. (Salkowski) 264. — Verbindung mit Guanidin (Baumann) 674.

Sarkosinharnsäure (Baumann) 674.

Sauerbrunnen, Deutsch-Kreutzer, Analyse dess. (Fresenius) 438.

Sauerstoff, Einfluss der Stellung dess. auf den Siedepunkt (Naumann) 259. — Absorption dess. durch Hefe (Schützenberger; Gautier) 298. 299. — Absorption von — durch grüne Blätter (Dehérain u. Moissan) 312. — Absorption dess. durch Hefe (Schützenberger) 358.

Sauerstoffgas, Darstellung dess. (Löwe) 163.

Sauerstoffhämoglobin, Dissociat. (Schmidt) 661.

Sauerstoffhaltige flüchtige Basen (Demole) 326.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (Berthelot) 82.

Saussurit (v. Schlagintweit-Sakünlünski) 282.

Scammonin (Spirgatis) 423.

Schafe, Respirationsversuche mit dens. (Fleischer) 6.

Schall, Bestimmung d. Fortpflanzungsgeschwindigkeit dess. (Schüngel) 81. — Fortpflanzung dess. durch die Atmosphäre (Tyndall) 258. — Fortpflanzungsgeschwindigkeit dess. in Gasen (Terquem) 386. — Leitung desselb. in Gasen (Dvořák) 179. 753.

Schatten u. Lichtschein d. Kopfes (Lommel) 209.

Schellack, Bleichen dess. 252.

Schiefer, thüringische, Unters. ders. (Bischoff) 282.

Schiesspulver, Explosion dess. (Nobel u. Abel) 563.

Schiesswolle (Böttger) 346. — Lösungsmittel für dies. (Böttger) 374.

Schimmel, Einfluss der Chininsalze auf die Entw. dess. (Fleury) 694.

Schleifen harter Steinarten, Lichtentwickelungen bei dems. (Nöggerath) 66.

Schmelzpunkte verschiedener Eisensorten, Ermittelung ders. (Schott) 32.

Schmiedeeisen, Erzeugung (Kerpely) 711.

Schnellessigfabrication, Theorie u. Praxis ders. (Pfund) 201. 256.

Schrilltöne (Krass u. Landois) 114.

Schwarzkohle, in der Maremma Toscanas (Le Neve Foster) 742.

Schwefel, rhombischer, Krystallisation dess. (vom Rath) 72. — Einw. dess. auf Arsen (Gélis) 82. — Affinität dess. (Thomsen) 203. — Einw. dess. auf benzoes. Barium (Radziszewski u. Sokolowski) 262. — Best. dess. in Mineralkohlen u. Coaks (Eschka) 301. — geschmolzener, Ausdehnungscoëfficient dess. (Pisati) 306. — Zustand des — in natürlichen Schwefelwässern (Filhol) 330. — Best. dess. in Roheisen u. Stahl (Drown; Fresenius; Muffat-Johnston) 362. — sublimirter, Prüfung dess. auf Arsen (Hager) 376. — Quellen dess. (Bauer) 439. — Abscheidung dess. aus Flüssigkeiten durch Schwefelkohlenstoff. (Pfl.) 457. — Phosphorescenz dess. (Joubert) 497. — gleichzeit. Bildung von oktaëdrischen u. prismatischen Krystallen dess. (Gernez) 563. — Best. in natürlichen Schwefelwässern (Garrigou) 601. Gewinnung dess. aus seinen Erzen. (Pirckley) 630. — Best. dess. in Kohle u. Coaks (Stock) 759. — Einw. dess. auf Calciumcarbonat (Pollacci) 786.

Schwefelammonium, Einw. auf Chloralhydrat (Davy) 691.

Schwefelantimon, Einw. der Alkali- u. Alkalierd-Carbonate auf dass. (Terreil) 118.
Schwefelarsenverbindungen, krystallograph. u. chem. Beziehungen ders. (Rammelsberg) 282.
Schwefelblumen, Prüfung ders. auf Arsen (Hager) 376.
Schwefeleyan (Phipson) 337.
Schwefelcyanammonium (Phipson) 337.
Schwefelcyankohlensäure (Henry) 436.
Schwefelderivate der primären Butylalkohole (Grabowsky u. Saytzeff) 322.
Schwefeldijodid (Mc. Ivor) 721.
Schwefeleisen, Natur dess. in den Meteoriten (Meunier) 301.
Schwefelgewinnung (Sestini) 665.
Schwefelharnstoff, Einw. von Aethyloxalsäurechlorid auf dens. (Peitzsch) 532. — Einw. dess. auf Silberharnstoff (Ponomareff) 482.
Schwefelharnstoff-Benzoësäure, Entschwefelung ders. (Griess) 341.
Schwefelharnstoffe (Weith) 756.
Schwefelindustrie, sicilianische (Parodi) 346.
Schwefelkiesverbrennung, Röstöfen z. (Bode) 346.
Schwefelkohlenstoff, Kälteerzeugung durch Verdunstung dess. (C. Decharme) 1. — als Lösungsmittel für Gutta-Percha (Böttger) 312. — Einw. von Trichlorjod auf dens. (Hannay) 448. — Ausdehnungscoëfficienten dess. (Hannay) 448. — Einw. dess. auf Silberharnstoff (Ponomareff) 482. — Einw. auf Benzoëharz, Balsam u. Harze (Guichard) 582. — Einw. auf Calcium-, Barium-, Magnesium- u. Zinkhydrat (Walker) 594. — Verbrennen dess. in Stickoxyd (Delachanal u. Mermet) 769.
Schwefelkohlenstoffdämpfe, Verhalten ders. zu Ammoniakgas (Böttger) 321.
Schwefelkrystalle (Silvestri) 244.
Schwefelmetalle, Bild. drs. durch Schwefelalkalien (Priwoznik) 50. 274. — Zerlegung ders. durch Chlorwasserstoffsäure (Rammelsberg) 362. — Bildung u. Zerlegung ders. (Heumann) 530.
Schwefeloxytetrachlorid (Michaelis u. Mathias) 448.
Schwefelpräparate, Wirkung ders. bei der chronischen Bleivergiftung (Siew) 71.
Schwefelquecksilber, Verbindungen dess. (Heumann) 755. — Einw. von Kupferchlorid (Heumann) 755.
Schwefelquellen von Trentschin-Teplitz (Schneider) 122.
Schwefelsäure, wässrige, spec. Gew. ders. (Kolb) 66. — Maassanalyse ders. zur quantitativen Prüfung der Pottasche (Bohlig) 149. — Einw. auf Chloräthyl (Purgold) 166. — Einw. ders. auf Campbercymol (Paterno) 260. — wässerige, Säuregehalte ders. (Kolb) 274. — krystallinische Hydrate ders. (Berthelot) 284. — galvan. Leitungsvermögen ders. (Grotrian) 370. — Concentration ders. (Faure u. Keesler; Bode) 379. (Bode) 679. — Salpetersäureverluste bei der Fabrication ders. (Hasenbach) 408. — Einw. auf organ. Substanzen (Vohl) 497. — Verhalten des Nitrophenols gegen dies. (Armstrong u. Brown) 548. — Reinigung ders. von Arsen (Bode) 555. — Einw. auf substituirte Aniline (Smyth) 677.
Schwefelsäure-Dihydrat (Pierre u. Puchot) 291. 417.
Schwefelsalze, neue (Schneider) 228. 371.
Schwefelverbindungen des Selens (v. Gerichten) 226. — krystallographische u. chemische Beziehungen ders. (Rammelsberg) 282.
Schwefelvorkommen in Dwiniacz bei Boborodczany (Windakiewicz) 137.
Schwefelwässer, Best. der schwefelhaltigen Verbindungen (Garrigou) 759.
Schwefelwasserstoff, Best. in Mineralwässern (Land) 25. — Best. mit Jod (Mohr) 42. — Einw. dess. auf Chloralhydrat (Wyss) 259. — Einw. dess. auf Chloral (Paterno u. Oglialoro) 259. — Prüfung der Phosphors. mit demselb. (Sarrasin) 426. — Best. (Schlagdenhauffen) 569. — Einw. dess. auf Alkaloide (Schmidt) 645.
Schwefelwismuth von Meymac (Ad. Carnot) 40.
Schweflige Säure, Einwirkung auf die Pflanzen (Jul. Schröter) 23. — Best. mit Jod (F. Mohr) 42. — Wirkung ders. auf das Stickoxyd (Kuhlmann) 94. — Condensation ders. (Chandelon) 151. — Doppelsalze ders. (Berglund) 292. 321. — Anwendung ders. zur Bereitung von Superphosphaten (Pavesi u. Rotondi) 439. — Best. (Schlagdenhauffen) 569.
Schwefligsäure-Aethyläther (Michaelis u. Wagner) 642.
Schwefligsäureanhydrid, Einw. dess. auf Zinkäthyl (Zuckschwerdt) 296.
Schweizer'sches Lösungsmittel für Cellulose (Böttger) 309.
Schwerspath, thermoelektrische Eigenschaften dess. (Hankel) 258. — Schwingungen rechtwinkliger Luftplatten (Kundt) 65. — elektrische (Schiller) 737. — Intensität ders. bei Bewegung der Schwingungsquelle u. des Beobachters (Eötvös) 737.
Schwingungsdauer materiell. Pendel (Bender) 65.
Sebacylsäure (Nelson; Witt) 278. (Nelson) 356.
Sediment-Scheider (Gawalovski) 337.
Seewassereis (Buchanan) 769.
Segner'sches Kreiselrad (Buff) 753.
Sehen, binoculares, Messung der Vorzüge dess. gegen das monoculare (Valerius) 66.
Seidenpapier, wasserdichtes (Jacobsen) 288.
Seife, Anwendung in der Textil-Industrie (H. Vohl) 28.
Seifenwässer der Textil-Industrie, Benutzung (Herm. Vohl) 62.
Selen, Wirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand dess. (Sale) 66. — Affinität dess. (Thomsen) 204. — Schwefelverbindungen dess. (v. Gerichten) 226. — Löslichkeit von — in Schwefels. (Hilger) 307. — Krystallform und moleculare Modificationen dess. (Rammelsberg) 401. — Verbindungen dess. (Jackson) 673.
Selenbenzamid (v. Dechend) 676.
Selencyanäthylen (Proskauer) 673.
Selencyanmethylen (Proskauer) 673.
Selenige Säure, Reduction ders. durch Traubenzucker (Stolba) 115. — Salze ders. (Nilson) 306. — Nachweis ders. (Hilger) 536.
Selensäure, Bestimmung (Pettersson) 42. 212.
Senföl, ätherisches, Prüfung dess. (Hager) 106. — Entschwefelung dess. (Weith) 404.

Senfsamen, Bestandth. des daraus gewonnenen Oeles (Goldschmidt) 804.
Siedepunktverschiedenheiten metamerer Körper (Naumann) 258.
Silber, reines, Darstellung (R. A. Wawrinsky) 18. — metallisches, Gegenwart dess. in Bleiglanz (Phipson) 266. — salpeters., Einw. von reinem Wasserstoff auf dass. (Pellet) 388. — maassanalyt. Best. dess. (Volard) 407.
Silberbäder, Best. des Cyankaliums in denselb. (Wittstein) 394. — Glaswolle zum Filtriren ders. (Schnauss) 502.
Silbererze, Amalgamation ders. (Prime) 346.
Silberhaloidsalze, Wirkg. des Sonnenspectrums auf dies. (Vogel) 354.
Silberkaliumcyanid, therm. Verh. dass. (Berthelot) 315.
Silberlösung, volumetr. Bestimmung des Chlors ders. (Leeds) 345.
Silberoxyd, Bildung flüchtiger Fettsäuren beim Zusammentreffen dess. mit Aceton u. Brom (Linnemann) 389. — Einw. auf den dichlorpropions. Aether (Klimenko) 755.
Silberprobe, Gay-Lussac'sche (Sire) 727.
Silberpseudomorphose (v. Zepharovich) 182.
Silberpulver, Wasserabsorptionsfähigkeit dess. (Vogel) 417.
Silbersalze, Löslichkeit ders. in Flüssigkeiten mit citronens. Natron (Lea) 417.
Silbersuperoxyd, Gewinnung dess. (Böttger) 387.
Silbertiegelprobe, amerikanische (Richter und Hübner) 150.
Silberverbind. des Melamins (Zimmermann) 296.
Silicate, Formulirung ders. (Wartha) 84.
Silicium, Anwendung dess. statt Spiegeleisens beim Bessemern (Terhune) 87. — Best. dess. im Roheisen (Piesse) 267. — Zustand dess. im Roheisen (Morton) 291. — Verbindungen (Ladenburg) 628.
Siliciumäthyl (Ladenburg) 312.
Siliciumphenyltriäthyl (Ladenberg 312.
Siliciumverbindungen, aromat. (Ladenberg) 312.
Siliciumdiphenyldiäthyl (Ladenburg) 312.
Silicobutyläther (Cahours) 21.
Silicotoluylsäure (Ladenburg) 312.
Silurgeschiebe, schwedische, bei Leipzig (Credner) 554.
Sinus-Inductor (Kohlrausch) 225.
Skorodit, Krystallmessungen (Kokscharow) 742.
Soccotraleïn (v. Sommaruga u. Egger) 422.
Soda, neue Processe zur Fabrication ders. (Vincent) 569.
Sodafabrication (Young) 665. — französ., Producte ders. (Beilstein) 106. — Ammoniakverfahren bei ders. (List) 502. — Fortschritte in ders. (Lunge) 826.
Sodaprocess (Hill) 630.
Solfataren, die seitlichen der Vulcane von Chili (Domeyko) 282.
Sonne, Temperatur derselben (Hirn) 17. — Elemente derselb. (Lockyer) 33. — physische Constitution ders. (Vicaire) 113.
Sonnenflecke (Reye) 321. — Erklärung ders. (Zöllner) 81. — Aggregatzustand ders. (Zöllner) 529.
Sonnenlicht, chem. Wirkung dess. (Phipson) 593.
Sonnenspectrum, chem. Wirkung dess. (Vogel) 242. 354. — Beziehungen zwischen der chem. Wirkung dess. u. der der Absorption u. anomalen Dispersion (Vogel) 561.
Sonnenstrahlen, Best. der Intensität ders. (Röntgen u. Exner) 179.
Sonnenwärme, Reflexion von der Oberfläche des Genfer Sees (L. Dufour) 17. 225.
Spargel, abnorme Harnbestandtheile nach dem Genuss dess. (Hilger) 299.
Spec. Gewicht metallischer Elemente (Bottone) 114. — der sogen. anomalen Dispersion (Ketteler) 209. — Apparat zur Best. dess. (Hannay) 306.
Specifische Wärme u. Mischungswärme von Flüssigkeitsgemischen (Winkelmann) 113. — die, des Kohlenstoffs (Puschl) 177. — Beziehungen zwischen dens. u. den Atomgewichten (Pissis) 210. — die, der gesättigten Dämpfe (Müller) 225. — die, des Wassers (Bosscha) 241.
Spectra glühender Gase, Veränderlichkeit ders. (Schenk) 194.
Spectralanalyse, die, gefärbter Flüssigkeiten u. Gase (Stein) 354.
Spectren verschiedener Metalle (de Boisbaudran) 2.
Spectroskop à vision directe (Emsmann) 113. — mit fluorescirendem Ocular (Soret) 243. 321. — euthioptisches (Kessler) 370. — Diffractionsgitter für dass. (Young) 546. — Erfindg. dess. (Grubb) 561.
Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle (Lohse) 113.
Speiscobalt, Krystallform u. thermoelektrische Eigenschaften (Groth) 553.
Spiegeleisen, Best. von Mangan in dems. (Pary) 303.
Spirituslampe zur Erzeugung von Weissglühhitze (Dornbusch) 357.
Sprengöl, Unters. (Hess) 727.
Stabmagnetismus (Holz) 258.
Stärke, Verbindung ders. mit Jod (Sonstadt) 280. — Bildung ders. in Kresse etc. (Boehm) 312. — lösliche (Musculus) 392. — Ausbeute an Alkohol aus ders. (Friedländer) 651.
Stärkegruppe, zur näheren Kenntniss ders. (Nägeli) 809.
Stärkemehl, Löslichkeit desselben in Wasser (Vogel) 99.
Stahl, Magnetisirung dess. (J. Jamin) 33. — Härten dess. (Garman u. Siegfried) 76. — verbrannter, Restitution dess. (Davies) 570. — Aetzen (Kick) 672. 688. — Fabrication (Siemens) 665. (Kerpely) 711. — directe Erzeugung aus Eisenerz (Kazetl) 827.
Stahlproduction, die, Deutschlands 832.
Stahlstäbe, Verhalten ders. im galvan. Strome (Herwig) 754.
Stanbutyl (A. Cahours) 20.
Staub, kosmischer (Nordenskiöld) 361. — atmosphärischer (Tissandier) 813.
Staubfiguren (Dvořák) 769. — Kundt'sche, Entstehungsweise ders. (Dvořák) 401.
Stearinsäure, Fabrication ders. (Heeren) 486.
Steinarten, harte, Lichtentwickelungen bei Schleifen ders. (Nöggerath) 66.

Steine, Fabrication ders. (Tunner) 55.
Steinkohle (Sandberger) 301. — Aufbereitung u. Vercoakung ders. (Pernolet) 76. — Heizkraft u. Classification ders. (Gruner) 201. 555. 680. 728. — Production ders. im Jahre 1872 76. — Entwerthung ders. durch Lagerung im Freien 512.
Steinkohlenbergbau, westphäl., im J. 1872 128.
Steinkohlenöl, fäulnisswidrige Eigenschaft (Dusart) 587.
Steinkohlenproduction Englands im Jahre 1872 336.
Steinkohlentheer, technisch-chemische Producte dess. 155.
Steinkohlentheerfarbstoffe, Erkenn. ders. (Goldschmidt) 637.
Steinkohlentheerkresol (Armstroug) 325.
Steinkohlentheerkresole (Armstrong u. Field) 587.
Steinsalz, Bildung dess. (Helmhacker) 539. 556. 570.
Steinsalz-Pseudomorphosen (v.Zepharovich)182.
Steinzeug, mit Feldspathmasse (Salvétat) 776.
Stellungsfrage, die, in der aromatischen Gruppe (Fittig u. Mager) 674.
Stickoxyd (Berthelot) 83. — zur Regeneration des Mangansuperoxydes aus den Manganlaugen (Kuhlmann) 94. — Wirkung der schwefligen Säure auf dass. (Kuhlmann) 94. — Umwandlung dess. in Salpetersäure (Berthelot) 139 u. 140. — Verbrennen von Schwefelkohlenstoff in dems. (Delachanal u. Mermet) 769.
Stickoxydul (Berthelot) 82. 142.
Stickstoff, Bestimm. dess. in Albuminaten nach der Will-Varrentrapp'schen Methode (Kreusler; H. Ritthausen) 10. — Bestimmung im Chilisalpeter (Abesser u. Märker) 41. — Sauerstoffverbindungen dess. (Berthelot) 82. — Best. dess. in den Albuminaten (Kreusler 186. — Affinität desselb. (Thomsen) 204. — Reactionen der Sauerstoffverbindungen dess. (Berthelot) 210. — Mitwirkung ders. bei der Vegetation (Dehérain) 587. — Verhalten des Ozons zu dems. (Carius) 770.
Stickstoffhaltige Substanz, neue, des Organismus (Cazeneuve, Gautier u. Daremberg) 587.
Stilben, Einw. der Wärme auf dass. (Barbier) 514. — Darst. u. Verbindungen (Lorenz) 660.
Stoffwanderung in der Pflanze (Rissmüller) 266.
Storax, flüssiger, Prüfung dess. auf Terpentine (Hager) 378.
Strahlen, die fortsetzenden, Becquerel's (Vogel) 209.
Strassenbeleuchtung, Verwendung von Argand'schen Gasbrennern (Charbon) 156.
Strichmaasse, Vermeidung von Fehlern bei dens. (Wild) 209.
Stroboskopische Best. der Tonhöhe (E. Mach) 2.
Strontian, analytische Notizen (Sadtler) 362.
Strontium, Trennung von Barium (Frerichs) 439.
Strychnin u. Salze 169.
Styrol (Theegarten) 404. — Einw. auf saures schwefligs. Natron od. Ammoniak (Miller) 581.
Subapenninentuff, mech. u. chem. Analyse dess. (Campani u. Giannetti) 314.
Suberon (Schorlemmer u. Dale) 467.
Succinylchlorid, Reduction dess. (Saytseff) 323. — Einw. dess. auf Harnstoff (Conrad) 341.
Succinyldiharnstoff (Conrad) 341.
Sulphaldehyd, Oxydation dess. mit Salpetersäure (Bunte) 581.
Sulphanisolid (Annaheim) 69.
Sulphate, Einfluss ders. auf die Entstehung des Kropfes (Bergeret) 502. — Bildung ders. bei Gasflammen (Priwoznik) 679.
Sulphide, die, der schweren Metalle (Berthelot) 331. — Studien u. Unters. über dies. (Berthelot) 363. 364.
Sulphine, aromatische (Schöller) 677.
Sulphocarbanilid, Nitroderivate (Brückner) 674.
Sulphocarbonylmethylsulphäthyl (Salomon und Manitz) 37.
Sulphocarbonyloxäthylsulphomethyl (Salomon u. Manitz) 37.
Sulphocarbonylsulphätylamin (Conrad u. Salomon) 532.
Sulphocetensäure (Lasarenko) 259.
Sulphocyanmethylen (Lermontoff) 673.
Sulphoharnstoff (Volhard) 247. 279. — Entschwefelung dess. (Baumann) 99.
Sulphoharnstoff-Oxalsäureäther (Nencki) 420.
Sulphone (Chrustschoff) 676.
Sulphosäure des Diphenylamins zum Färben (Girard) 28.
Sulphosäuren des Pyrogallols (Persoune) 21. — aromatische (Meyer u. Nölting) 757.
Sulphoxamid (Weddige) 295.
Sulphoxaminsäure (Weddige) 294.
Sulphoxaminsäureäthyläther (Weddige) 294.
Sulphoxaminsäureisobutyläther (Weddige) 613.
Sulphoxaminsäuremethyläther (Weddige) 613.
Sulphozimmtsäuren, isomere (Rudnew) 534.
Sumatra u. seine Erzeugnisse (Monike) 73.
Sumatra-Benzoëharze, neuer Bestandtheil ders. (Theegarten) 404.
Sumpfgas, Darstellung (Schorlemmer) 511.
Sumpfporst, ätherisches Oel dess. (Trapp) 500.
Superphosphate, Verwend. ders. in den Zuckerfabriken (Scheibler) 200. — Bereitung ders. (Pavesi u. Rotondi) 439.
Syrupus Amygdalarum siccatus (Enders) 424.
Tabakrauch, Kohlenoxyd in demselb. (Krause) 775.
Tagewässer, kohlensäurehaltige, Einw. ders. auf granitische Gesteine (Pavesi u. Rotondi) 438.
Talg, Apparat zum Ausschmelzen (Lockwood u. Everett) 742.
Talbot'sche Streifen (Dvořák) 81.
Tangenten-Galvanometer, ein neues (F. G. Müller) 2.
Tannin, Best. desselb. (Terreil) 267. (Muents u. Ramspacher) 617.
Tantalverbindungen, natürliche, Zusammensetzung ders. (Rammelsberg) 72.
Taurin, künstliches (Erlenmeyer; Carl) 579.
Taurocarbaminsäure (Huppert; Salkowski) 38.
Tektochrysin, Constitution (Piccard) 534.
Tellur, Affinität dess. (Thomsen) 204. — Löslichkeit von — in Schwefels. (Hilger) 307.
Tellurerz, Ausbeute (Schnitzler) 575.
Tellurhaltige Mineralien (Silliman) 616.

Tellurige Säure, Reduction ders. durch Traubenzucker (Stolba) 115. — Nachweis ders. (Hilger) 536.
Tellursäure, Reduction ders. durch Traubenzucker (Stolba) 115.
Temperatur, Mittel zur Regulirung u. Mässigung ders. in bewohnten Räumen (Morin) 1. — die, der Sonne (Hirn) 17. — für das Dichtigkeitsmaximum des Wassers. (Exner) 17. — Einfluss derselben auf die chemische Wärmetönung (Thomsen) 145. (Pfaundler) 244. — Einfluss ders. auf die Wärmeentwicklung bei chem. Vorgängen (Naumann) 244.
Temperaturcurve, jährliche Zurückführung ders. auf die ihr zu Grunde liegenden Bedingungen (Dove) 65.
Temperaturen, hohe, Best. (Boillot) 641.
Temperaturgrad, Definition dess. (Bauer) 753.
Temperaturmessung, Zweckmässigkeit des metrischen Systems (Mendelejew) 258.
Temperaturveränderung bei der Diffusion von Gasen (Dufour) 289.
Tereben (Oppenheim u. Pfaff) 356. — Umwandlung dess. in Cymol (Orlowsky; v. Richter) 51. (Riban) 260. — isomer dem Terebenthen 215.
Terebencymol (Paterno) 356.
Terebenthen, isomer dem Tereben (Riban) 215.
Terebinsäure, Constitution derselben (Fittig u. Mielck) 375.
Terpene (Oppenheim u. Pfaff) 356. — isomere u. deren Abkömmlinge (Wright u. Lambert) 375. 566.
Terpentinöl, Oxydation dess. (Radenowitsch) 164. — Oxydationsproducte dess. (Schreder) 421. — Einwirkung von Salpeters. auf dass. (Guignet) 598. — Nachweis dess. in Maschinenölen (Burstyn) 824.
Terpentinölhydrat, optische Untersuchung dess. (Arzruni) 548.
Terephtalsäure (Schreder) 421. — Nitril der — (Armstrong) 326. — Darst. ders. aus Orthonitrobenzoësäure (Paterno u. Oglialoro) 368.
Tetrabromäthylenhydrür (Bourgoin) 323. 803.
Tetrabromid, das, des zweifach gebromten Diallyls (Henry) 230.
Tetrabromoxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Tetrachloroxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Tetrajodoxysulphobenzid (Annaheim) 69.
Tetramethylbernsteinsäure (Hell u. Wittekind) 297.
Tetraphenylguanidin (Weith) 534.
Tetraterebenthen (Riban) 628.
Textilindustrie, Benutzung der Abflusswässer (Herm. Vohl) 62.
Thallium, Spectrum dess. (L. d. Boisbaudran) 2. — Darstellung dess. aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken (Stolba) 118. — Best. dess. (Phipson) 235. — Verbindungen dess. mit Alkoholradicalen (Hartwig) 296. — Atomgewicht dess. (Crookes) 292. 338.
Thalliumdiäthylchlorür (Hartwig) 296.
Thalliumtriäthyl (Carius u. Fronmüller) 296.
Thalliumtrioxyd, Darstellung u. Eigenschaften (Böttger) 371.
Thee, Harnstoffvermehrung durch dens. (Roux) 149. — Nachweis der Verfälschung desselben (Allen) 170. — chines., Vorkommen u. Nachweis von Zimmtsäure in dems. (Weppen) 500.
Theer, Ausbeute aus Holz (v. Reichenbach) 188.
Theeröle, Vork. von Anilin in dens. (Smith) 691.
Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes in gasförmigem Zustande aus ihren Elementen (Berthelot) 139.
Thermische Untersuchungen über die Cyanreihe (Berthelot) 315.
Thermische Vorgänge beim Zusammendrücken von Flüssigkeiten (Favre u. Laurent) 355.
Thermochemische Untersuch. (J. Thomsen) 17.
Thermodiffusion in den Blättern (Merget) 121.
Thermo-Elektricität (Tait) 721.
Thermoëlektrische Säule (Clamond) 321.
Thermolyse, Theorie ders. (Mohr) 354.
Thermostaten (Laspeyres) 497.
Thierchemie, Liebig's Beziehungen zu ders. (Neubauer) 770.
Thierische Stoffe, Conservirung durch Chloral (Personne) 25.
Thihydrobenzoësäure (Frerichs) 468.
Thioanilin (Krafft) 311. 676.
Thiobenzol (Krafft) 311. 676.
Thioprussiamsäuren (Claus u. Seippel) 279.
Thon, Best. dess. in der Ackererde (Schlössing) 377. — Constitution (Schlössing) 600.
Thone, feuerfeste, auf der Wiener Weltausstellung (Bischof) 139.
Thonerde, Best. ders. in den Phosphaten (Esilmann) 266. — Best. ders. (Mac Ivor) 362. — Fällung ders. mittels Borax (Jehn) 402. — Best. ders. durch Fällung mit Borax (Reichardt) 601. — Vork. in einigen Kryptogamen (Church) 645.
Thorium, Verbindungen dess. (Cleve) 276.
Thymohydrochinon, Dimethyläther dess. (Erlenmeyer) 102.
Thymol, Einfluss auf einige thierische Fermente (Peschechenew) 38. — Constitution dess. (M. Bechler) 52. — Verbindung mit Chloral (Jäger) 676.
Tinctura Rhei aquosa (Hager) 488.
Tinte, rothe, z. Zeichn. d. Wäsche (Weiler) 728.
Titan, Verbindungen dess. (Friedel) 310. — zur Kenntniss dess. (Rammelsberg) 696.
Titanchlorid, Einw. von Wasserstoff auf dass. (Friedel u. Guérin) 310.
Titaneisen (v. Gerichten) 300.
Tollan, Einw. der Wärme auf dass. (Barbier) 514.
Tolubalsam (Carles) 266.
Toluidin, festes, Oxydation dess. durch Kaliumanganat (Barsilowsky) 166. — Einw. von Verbindungen dess. auf Anilinverbindungen (Bibanow) 680.
Toluol, Darstellung (Tommasi) 582. — Einw. von Methylal (Weiler) 675. — Einw. von Chloral (Fischer) 676.
Toluylbenzoësäure (Weiler) 675.
Toluylendiamin (Cunerth) 484. — Derivate (Lussy) 677.
Toluylendiaminsulphosäure (Hübner u. Wiesinger) 326.
Toluylenhydrat (Goldenberg) 279.

Tolylphenylketone, Derivate (Plascuda u. Zincke) 566.
Ton, absol. Schwingungszahl (Poske) 721.
Tonhöhe, stroboskopische Bestimmung derselb. (Mach) 2. — Aenderung ders. durch Ortsveränderung der Schallquelle (Schlüngel) 81. — Abhängigkeit derselb. von der Amplitude (Poske) 721.
Topas, thermoelektrische Eigenschaften dess. (Hankel) 258.
Topase (Klemm) 216.
Torsionsschwingungen von Dräthen, Dämpfung ders. (Streintz) 305.
Toxikologisch-chemische Beobachtungen (Selmi) 267.
Transpiration von Salzlösungen (Hübener) 65.
Traubensäure, Lösungswärme ders. (Berthelot u. Jungfleisch) 268.
Traubenzucker, reiner, Darst. kleiner Mengen (Mohr) 36. — Bestimmung (Mohr) 44. — Reduction der selenigen Säure u. d. Tellursäure durch dens. (Stolba) 115. — volumetrische Best. desselb. (Macagno) 314. — Ausbeute an Alkohol aus dems. (Friedländer) 651. — Isomere dess. (Gautier) 707. — Nachweis. dess. in Rohzuckerlösungen (Braun; Böttger) 825.
Triacetonamin (Heintz) 372.
Triacethylbenzol (Jacobsen) 789.
Tribenzylamin, Einw. von Jodäthyl auf dass. (Vasca-Lanza) 263.
Tribrombernsteinsäure (Bourgoin) 328.
Tribrombrenztraubensäure (Grimaux) 311.
Tricarballylsäure (Henry) 230.
Trichloraceton (Kraemer) 278.
Trichloracetylchlorid, Einw. dess. auf Harnstoff (Meldola u. Tommasi) 296.
Trichloracetylchlorür, Einw. dess. auf Amine (Tommasi u. Meldola) 357.
Trichloracetylharnstoff (Clermont) 296.
Trichlorangelactinsäure, Reduction ders. (Pinner) 356.
Trichlorbuttersäure aus Citraconsäure (Gottlieb) 35.
Trichlorcrotonsäure (Gottlieb) 35.
Trichlorjod, Einw. desselb. auf Schwefelkohlenstoff (Hannay) 448.
Tricyanwasserstoff (Wippermann) 434.
Tricyanwasserstoffsäure (Wippermann) 435.
Tridymit, Krystallisation u. Zwillingsbildungen dess. (vom Rath) 360. 521.
Trilaurylglycerin (Schiff) 420.
Trimethylcarbinolbromid (Elketoff) 50.
Trimethylessigsäure, Identität ders. mit Pivalinsäure (Buttlerow) 404. 625.
Trimethylphosphin, Bildungsweise (Drechsel) 597.
Trinkwässer, Reinigung ders. (Crookes) 266. — Einw. ders. auf Blei (Fordos) 309. — Unters. des — von Sprottau (Schneider) 315. — Best. d. Nitrate in denselb. (Donkin) 511. — Prüfung ders. 560.
Trinkwasseranalyse (Husemann) 170.
Trinitrocellulose, Lösungsmittel für diese (Böttger) 374.
Trinitroglyceryl (Brackebusch) 50.
Trinitroinosit (Vohl) 260.
Trinitrophenylacetat (Schiff) 383.
Triphenylamin (Merz u. Weith) 215.
Triphenylbenzol, Darstellung u. Eigenschaften (Engler u. Berthold) 675.
Triphenylguanidin (Forster) 298.
Triphenylmethan, Synthese (Homilius) 675.
Triphloretid (Schiff) 469.
Trisulphonäthyl-Stickoxyd (Zuckschwerdt) 296.
Trockenplatten, Herstellung ders. (Angerer) 284.
Trockenschrank (Gawalovski) 194.
Trockensubstanz, Best. ders. im Wasserstoffstrome (Weiske) 267.
Trockenverfahren (Krone) 349. (Lea) 631.
Troilit (Meunier) 301.
Tropaeolin (Gehe u. Co.) 79.
Tschermakit (v. Kobell) 103.
Türkischrothfärben (Jenny) 347. — (Romegialli) 665.
Turnerit, Identität dess. mit dem Monazit (Pisani) 313.
Ueberjodsäure, Trennung ders. von Jodsäure (Kämmerer) 197.
Ueberjodsäurelösung, spec. Gewicht u. Volumen ders. (Thomsen) 245.
Uebermangansäure, Verhalten ders. zu verschiedenen Stoffen (Böttger) 229.
Ultramarin (Unger) 387. (Büchner) 564. — zur Kenntnisnahme der Verbindungen desselben (Scheffer) 416.
Umlagerungen, in d. aromat. Reihe (Demole) 807.
Universalbrenner (Muencke) 274.
Universalgalvanometer (Siemens) 194.
Universal-Maisch-, Verzuckerungs- u. Kühlapparat für Spiritusfabriken (Hollefreund) 665.
Unterchlorige Säure, Bestimmung ders. neben Chlor (Wolters) 9. — Additionsproducte ders. mit den Allylverbindungen (Henry) 323.
Unterphosphorige Säure, krystallisirte (Thomsen) 531. — Wärmetönung bei der Bildung ders. (Thomsen) 589. 604.
Untersalpetersäure (Berthelot) 82. 140. 141. — Verb. ders. mit phosphors. Magnesia (Lack) 690.
Unterschwefels. Salze, Drehungsvermögen ders. (Bichat) 738.
Unterschweflige Säure (Spring) 17. — Constitution ders. (Bunte) 370.
Unterschwefligs. Salze, Rotationsvermögen ders. (Bichat) 2.
Uebersättigung (L. de Boisbaudran) 690.
Uramidocapronsäure (Huppert und Hofmeister) 38.
Uramidosäuren, zur Geschichte derselben (Huppert) 37.
Uranchlorid (Roscoe) 657.
Uranpentachlorid (Roscoe) 657.
Uransalze, Fluorescenz- u. Absorptionsspectra ders. (Morton u. Bolton) 243.
Urethan (Weddige) 613. — Abkömmlinge dess. (Bischoff) 356.
Urethane, geschwefelte (Conrad u. Salomon) 532. — Verbindung. ders. mit Aldehyden (Bischoff) 659.
Urin, quantitative Jodbestimmung in demselb. (Hilger) 73.

Urobilin, Identität dess. mit Choletelin (Stockvis; Maly) 69. 70.
Urometer (Dupré) 625.
Urorubrohämatin (Baumstark) 679.
Urofuscohämatin (Baumstark) 679.
Uvinsäure (Böttinger) 481.
Valeraldehyd (Bruylants) 435. — Einw. auf Urethan (Bischoff) 356. — Einw. von Ammoniak auf dens. (Ljubavin) 446.
Valerine (Reboul) 565.
Valerylen (Bruylants) 435.
Vanadium, Vorkommen dess. in Meteoriten (Abjohn) 432.
Vanilleeis, giftiges (Hirschberg) 775.
Vanillin (Tiemann u. Haarmann) 357. — Darst. (Hoffmann) 652.
Variationsbarometer (Kohlrausch) 81.
Vegetation, Einfluss von Licht auf die — (Macagno) 312.
Veratrin, Nachweis dess. (Weppen) 603.
Verband, Lister'scher, mit carbolisirter Gaze (Müller) 25.
Verbindungen, isomere der Formel $C_2 H_4 BrJ$ (Gagarin; Buttlerow) 402. 403.
Verbrennung des Eisens (Stolba) 130. — unvollständige des Leuchtgases (Blochmann) 787. — unvollkommene von Gasen u. Gasgemischen (v. Meyer) 817.
Verbrennungsofen (Muencke) 386.
Verbrennungspunkt (Mitscherlich) 802.
Verbrennungswärme verschiedener Varietäten des rothen Phosphors (Troost u. Hautefeuille) 290.
Verdampfung (Stefan) 401. — die, von Oberflächen (Reynolds) 593.
Verdauungsfermente, Trennung ders. (Paschutin) 379.
Verdunstungskälte durch Schwefelkohlenstoff (Decharme) 1.
Verdunstungsmesser (Wild) 465.
Vergiftung, Wiederbeleb. nach ders. (Böhm) 343.
Verkupferung, galvanische, gusseiserner Walzen (Schlumberger) 827.
Vernickelung (Böttger) 803.
Verwandtschaften, Beziehungen zu den elektromotorischen Kräften (Becquerel) 17.
Verwesung, zur Theorie derselben (Traube u. Gscheidlen) 735.
Vescelyit (Schrauf) 520.
Vibroscop (Terquem) 497.
Viertel-Phosphornickel (Schenk) 371.
Vinylsenföl (Hofmann) 341.
Virial, verschied. Formen dess. (Clausenius) 242.
Violetbronze (Schnitzler) 637.
Vitriolöl, Darstellung (Jahn) 648.
Volta'sche Ketten, Rolle der Hyperoxyde in dens. (Beetz) 113.
Volta'sche Ströme, veränderlicher Zustand ders. (Blaserna) 209.
Volumconstitution einiger Gruppen von Mineralien (Schröder) 29. — einiger Oxyde (Schröder) 244. — die, fester Körper (Schröder) 386. 466. 529. 530. 625. 657. 802.
Volumregulator für Gasströme (Giroud) 305.
Vorlesungsversuch (Vogel) 98. (Hofmann) 353. (Heumann) 357. 418. — Verh. von Schwefelkohlenstoffdämpfen z. Ammoniakgas (Böttger) 321. — Reactionen d. Kupferoxyduls (Winkler) 309. — mit Kalium (Kämmerer) 274. —
Waage (Staudinger u. v. Gehren) 161.
Wärme, latente, Bedeutung ders. zur Lösung chemischer Fragen (Preobrashensky) 49. — Desinficiren durch dies. (Ransom) 72. — Leitungsfähigkeit des Glases für dies. (Beetz) 209. — Relation zwischen ders. u. der statischen Elektricität (Bickerton) 242. — innere latente (Avenarius) 305. — absoluter Nullpunkt ders. (Koppe) 401. — Einw. ders. auf die isomeren Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Anthracens (Barbier) 514. 615. — Entwicklung ders. bei Berührung von schwefels. Natron mit Wasser (de Coppet) 530. — Einw. auf Phenylxylol (Barbier) 643. — Einw. auf Diphenylmethan u. Phenyltoluol (Barbier) 707.
Wärmeentwicklung im Bessemerprocess (Ackermann) 199.
Wärmeerscheinungen, Fortschreiten ders. über die Erdoberfläche (Dove) 337.
Wärmeerzeugung durch Magnetismus (Cazin) 337.
Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers (Herwig) 273.
Wärmemenge, freiwerdend bei der Zersetzung der Chloranhydride einiger fetten Säuren mit Wasser u. Kalilösung (Longuinine) 447.
Wärmeregulator (Morin) 1.
Wärmestrahlen, Reflexion ders. (Knoblauch) 225.
Wärmetönung, chem., Einfluss der Temperatur auf dies. (Thomsen) 145. — bei der Bildung von Cyanverbindungen aus den Elementen (Berthelot) 320. — durch chem. Reactionen unter verschiedenen Aggregatzuständen (Berthelot) 458. — die, bei der Bildung der phosphor. Säure, der Orthophosphors. u. der unterphosphor. Säure aus ihren Elementen (Thomsen) 589. 604. — die, bei d. Bildung d. Arsens. u. der arsenigen Säure aus ihren Elementen (Thomsen) 606.
Wärmetönungen bei den Verbindungen d. Stickstoffes mit Sauerstoff (Berthelot) 210.
Wässer, saure, aus den Vulcanen der Cordilleren (Boussingault) 282. — Analyse der von Cuchon (Filhol) 695.
Walzenpresslinge, Poizot'sche (Gawalovski) 400.
Warwickit (Smith) 661.
Wasser, Dichtigkeitsmaximum dess. (de Mondesir) 1. (Exner) 17. 401. (Hofmann) 353. — Einwirkung auf verschied. Metalle (Chevreul) 4. — der Seine u. des Ourcq, Einwirkung dess. auf Blei (Fordos) 8. — Mitwirkung bei chem. Reactionen (Becquerel) 17. — Prüfung dess. (Reichardt) 25. — Einw. dess. auf Blei (Fordos) 133. (Bobierre; Besnou; Balard; Mayençon u. Bergeret) 212 u. 213. 215. — zum Speisen der Dampfkessel bestimmtes, Reinigung dess. (Weinling; Rühlmann) 237. — spec. Wärme dess. (Bosscha) 241. — Verhalten dess. zu Ozon (Schöne) 274. — Veränderungen dess. in versch. Jahreszeiten (Reichardt) 282. — Reaction dess. auf die Salpetersäure (Berthelot) 289. — destill., Einw. dess. auf Blei (Pierre) 371. — das, artesischer Brunnen, Prüfung

dess. auf Sauerstoff (Gérardin) 470. — Einw. von metallischem Zink auf dass. (Struve) 475. — Einw. dess. auf Mannit (Vignon) 568. — Best. in der Atmosphäre (Tommasi) 593. — Best. desselb. in Paraffinrückständen u. Rohparaffinen (Bell) 617. — Gehalt u. Best. dess. in Wänden (Glässgen) 690. — Best. in hygroskop. organ. Substanzen (Gawalovski) 727. — zusammengedrücktes, Berechnung dess. (Mascart) 753. — aus dem Canal von Suez (Durand-Claye) 759. — Ausflussgeschwindigkeit aus Röhren (Baumgartner) 769. — Verhalten des Ozons zu dems. (Carius) 770. — aus dem Aralsee (Pratz) 776. — Unters. dess. (Böttger) 824.
Wasserabsorptionsfähigkeit, die, des metallischen Silberpulvers (Vogel) 417.
Wasserculturen (v. Wolff) 22.
Wasserflächen, Vibrationen ders. (Barthélemy) 258.
Wasserformen für Hohöfen, Construction ders. (Büttgenbach) 139.
Wasserglas, Verwendung dess. in der Bautechnik (Feichtinger) 74.
Wasserpumpen, zur Geschichte ihrer Erfindung (Rühlmann) 826.
Wasserstoff (Favre) 338. — Affinität desselben (Thomsen) 202. — Dichte des mit den Metallen verbundenen (Troost u. Hautefeuille) 306. — Einw. dess. auf Titanchlorid (Friedel u. Guérin) 310. — Einw. dess. auf salpeters. Silber (Pellet) 338. — Verbindung dess. mit den Metallen (Troost u. Hautefeuille) 417. — Einw. dess. auf Metallsalzlösungen (Russell) 447. — nascirender, Einw. auf Eisen (Johnson) 564. — nascirender, Einw. auf Benzoin (Goldenberg) 805. — vom Palladium occludirter (West) 594. — unvollkommene Verbrennung von Gemischen dess. (v. Meyer) 817.
Wasserstoffgas, Darstellung dess. (Löwe) 163.
Wasserstoffpersulphid (Ramsay) 691.
Wasserstoffsuperoxyd (Radenowitsch) 164. — Darstellung dess. (Thomsen) 164. — als Cosmeticum (v. Schrötter) 569. — Bildung (Carius) 770.
Wasserstoffsupersulphid (Ramsay) 594.
Wasseruntersuchung, qualitative chem. (Kämmerer) 185. 235.
Wechselzersetzung, die, auf trocknem Wege (Gustavson) 434.
Weiden, Vermehrung ders. (Focke) 23.
Weihrauch (Kurbatow) 533.
Wein, Best. des Alkohols in dems. (Duclaux) 303. — die flüchtigen Säuren dess.; Farbstoff dess. (Duclaux) 328. 603. — Kaolin als Klärmittel für dens. (Hoff) 555. — Best. des Gerbstoffes in dems. (Maumené) 569. — Farbstoffe dess. (Duclaux) 629.
Weinanalyse (Ulbricht) 122.
Weine, Analyse ders. (Dal Sie) 368. — französ. u. span., Analysen (Mène) 537. — Unters. ders. mittels Chromsäure (Jacquemin) 652. — italienische, Unters. (Sestini, Del Dorre u. Baldi) 678.
Weinfarbstoff, Best. dess. (Grassi) 315.
Weingeist, Verdünnung (Becquerel) 750.
Weingeistlampe, neue (F. Mohr) 33.
Weinsäure, moleculares Drehungsvermögen ders. u. ihrer Salze (Landolt) 49. — inactive Lösungswärme ders. (Berthelot u. Jungfleisch) 269. — Mutterlaugen bei der Fabrication ders. (Jungfleisch) 295. — Best. ders. (Fleischer) 603. 742.
Weintrauben, Reifungsprocess ders. (Hilger) 775.
Weissblechabfälle, Verarbeitung ders. (Künzel) 155.
Weissglühhitze, Erzeugung von — mittels Spirituslampe (Dornbusch) 337.
Weizen, egypt., Bestandtheile dess. (Dworzak) 821.
Weizenmehl, Glykose dess. (Poehl) 519.
Wellenlänge, Best. ders. bei ultravioletten Strahlen (Draper) 370.
Weltkörper, Einfluss der Anziehung auf die Temperatur ders. (Hansemann) 65.
Wermuth (Wright) 357.
Wermuthöl (Beilstein u. Kupffer) 85. (Wright) 432.
Wheelerit (Loew) 588.
Wiederbelebung nach Vergiftung (Böhm) 343.
Willemit, Zwillingsverwachsung (Arzruni) 533.
Winnamuck-Bleihütte in Utah (Daggett) 199.
Wismuth (Méhu) 164. — Reinigung dess. (Méhu) 165. — Verhalten dess. zu Chlor u. Brom (Merz u. Weith) 212. — volumetrische Best. dess. (Buisson u. Ferray) 232. — Metallurgie dess. (Valenciennes) 283. — Verh. dess. bei seinem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand (Böttger) 322. — Trennung dess. von Blei (Vogel) 362. — Gewinnung schöner Krystallgruppen dess. (Böttger) 371.
Wismuthbromid (Mc. Ivor) 723.
Wismuthlager von Meymac (Carnot) 40. 122. 301.
Wismuthoxyd, basisch-salpeters. (Ditte) 771. — salpeters. (Ditte) 771.
Wolfram, Chlorverbindung. dess. (de Laval) 496.
Wolframsäurehydrat von Meymac (Carnot) 40.
Wolframs. Kalk von Meymac (Carnot) 40.
Wolle, Colorie ders. etc. (Kielmeyer) 216. 347. — chem. Reinigung ders. (Duclaux, Lechartier u. Baulin) 555.
Wollfett, Zusammensetzung dess. (Schulze u. Urich) 356.
Wolframmineralien, die, von Meymac (Carnot) 647.
Wurmsamenöl (Faust u. Homeyer) 756.
Xanthogensäure, gemischte Aether ders. (Salomon u. Manitz) 37.
Xanthophyll (Wiessner) 454.
Xylindeïn (Liebermann) 677.
Xylol (Paradimethylbenzol) krystallisirtes (Jannasch) 84.
Yttrium, Neutralisationswärme der Oxyde dess. (Thomsen) 244. — Spectren dess. (Thalen) 786.
Yttriumverbindungen (Cleve u. Höglund) 212.
Zersetzungsvorgänge im Thierkörper (Pettenkofer u. Voit) 281.
Zeugdruck, Durchsieben der Farben für dens. (Rosenstiehl) 77.
Ziegellehm, gelber u. rother, pyrometrische u. analytische Unters. dess. (Bischof) 139.
Zimmerheizung, Füllöfen zur (Kammerer) 346.

Zimmtalkohol, Einw. auf saures schwefligs. Natron od. Ammoniak (Miller) 581.
Zimmtrinden, chemische Unters. (Trojanowsky) 661.
Zimmtsäure, Vork. u. Nachweis ders. im chines. Thee (Weppen) 500.
Zincum oxydatum 169.
Zink, Trennung dess. von Kupfer (Vogel u. Kalvoda) 104. — übermangans. krystallisirtes (Biel) 405. 407. — Einw. dess. auf Wasser (Struve) 475.
Zinkäthyl, Einwirk. des Jodphosphors auf dass. (Wurtz) 279. — Einw. von Schwefligsäureanhydrid auf dass. (Zuckschwerdt) 296.
Zinkanstrich, wetterfester (Puscher) 471.
Zinkbutyl (Cahours) 21.
Zinkdächer, schädliche Wirkung ders. in der Brauerei (Nessler) 187.
Zink-Dampfabzugsröhren, schädliche Wirkung ders. in der Brauerei (Nessler) 187.
Zinkdiäthyl, Einw. dess. auf Aethylidenchlorüre (Kessel) 296.
Zinkhydrat, Einwirk. von Schwefelkohlenstoff (Walker) 594.
Zinkindustrie, oberschlesische, Geschichte ders. (Schneider) 76.
Zinkkrystalle (Stolba) 130.
Zinkproduction der Welt (Schneider) 76.
Zinkstaub, zur Färberei indigblauer Küpenwaare (Leuchs) 736. 751.
Zinkweiss, alt gewordenes, Verbesserung dess. (Speidel) 80.
Zinn, Vorkommen von — in den Kaolinen von Allier (de Gouvenain) 313. — Verhalten dess. zu Essigsäure u. Terpentinöl (Merrik) 355. — bleihaltiges, Einw. von Nahrungsmitteln od. Medicamenten auf dass. (Fordos) 661.
Zinnerze, Prüfung ders. (Hartl) 197.
Zinnkupferlegirungen (Riche) 19.
Zinnober, Veränderung dess. durch das Licht (Heumann) 418. — Entschwefelung desselb. (Heumann) 418. — Verschlechterung der Farbe dess. durch Berührung mit Kupfer u. Messing (Hermann) 820.
Zinnoxydulnatron, als Lösungs- resp. Reductionsmittel für Trinitrocellulose (Böttger) 374.
Zinnsalz, Titriren dess. (Goppelsröder u. Trechsel) 792.
Zirkon, Verbindungen dess. (Paijkull) 212.
Zodiakallicht, Polarisation dess. (Wright) 529.
Zucker (Maumené) 587. — Reinigung dess. mittels phosphors. Ammoniaks u. des Barythydrates (Lagrange) 88. — Prüfung des Harnes auf dens. (Siebold) 169. — Einw. von Mineralsäuren auf dens. (Feltz) 200. — quantit. Best. dess. auf optischem Wege. (Weiss) 395.
Zuckerfabrication, Reinigung der Säfte in ders. (Misiagiewicz) 798.
Zuckerkohle, reine, Härte u. Dichte ders. (Monier) 212.
Zuckerrüben, Anbauversuche mit versch. Sorten (Hanamann) 775.
Zuckersäfte, Reinigung ders. (Marguerite) 200. — Entkalkung ders. (Scheibler) 200.
Zündhölzchen-Industrie, Fortschritte seit 1867 (Gintl) 216.
Zündholzfabrication, Benutzung des Borneo-Erz-Pulvers zu ders. (Gehe u. Co) 77.

Autoren-Register.

Abbe, E., Leistungsfähigkeit der Mikroskope u. ihre Grenzen 161.
Abel, F. A., Eigenschaften der explosiven Körper 434. 563. 625. 770.
Abesser, O., u. M. Märker, Bestimmung des Stickstoffes im Chilisalpeter 41.
— Jani u. Märker, Methoden der Phosphorsäurebestimmung 11.
Abney, Papyrotypie 696.
Abria, Doppelbrechung 258.
Achard, Arth., Differentialmanometer mit zwei Flüssigkeiten 354.
Acheson, W., Hohofen-Explosionen 768.
Adlerskron, H. Behaghel von, Best. des Chlors u. der Alkalien 197.
Adrian, G. H., Dendritische Flecken auf Papier 569. 664.
Aeby, C., Verunreinigung der Grundwässer 197. — Constitution des Knochenphosphates 360. 436.
Aguiar, A. de, Abkömmlinge des α- u. β-Diamidonaphtalins 298.
Akerman, Wärmeentwicklung im Bessemerprocesse 199.
Albrecht, Braunkohlenind. von Halle und Umgegend 160.
Alexejeff, P., Bildung von Azobenzol 166. — Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrostyrol 166.
Allen, A. H., Nachweis der Verfälschung des Thees 170.
Alméu, Aug., Aufbewahrung von Infusen, Decocten u. Nahrungsmitteln 661.
Amato, D., Cyankalium in alkoholischer Lösung auf Dichloressigäther 247. — s. St. Cannizzaro 660.
Ambühl, G., s. C. Wurster 262.
Andersen, Kohle als Enthaarungsmittel statt des Kalkverfahrens 95.
Andrews, Th., Ozon 593.
Angström, A. J., Spectrum des Nordlichtes 248.
Annaheim, J., Phenoltrisulphosäure und neue Derivate von Oxysulphobenzid 68. — Nitrooxysulphobenzidanilid u. Diamidooxysulphobenzid 327. — Oxysulphobenzid u. Derivate desselben 392
Anthon, Fr., Melassenbildung 440. — Absorption des Gypses durch die Knochenkohle 648.
Antolik, K., Das Gleiten der elektrischen Funken 258.
Apjohn, R., Vorkommen von Vanadium in Meteoriten 432.
Arbot, Darstellung des Glykols 740.
Armstrong, H. E., Steinkohlentheerkresol 325 — Einw. des ameisens. Natrons auf benzoldisulphons. Kali 326. — Naphtylsulphide 328 — Einw. von Natriumäthylat auf Oxalsäureäther u. andere Aethylsalze 511. — Stellung der Sulphogruppe in der Phenolparasulphorsäure 548.
— u. J. D. Brown, Verhalten des Nitrophenols (45°) gegen Schwefelsäure; Zersetzung des Dichlornitrophenols (125°) beim Erwärmen 548.
— u. C. L. Field, Steinkohlentheerkresole und Abkömmlinge von Parakresol 587.
— u. W. H. Pike, Hydrochlorschwefelsäure auf organische Verbindungen 598.
— u. Prevost, Darstellung der Haloidderivate der Nitrophenolsulphonsäuren 311 — Bromphenol u. Bromanilin 324. — Verhalten des Nitrophenols (45°) gegen Brom und Chlor 548.
Arnold, C., Prüfung des Opiums auf Morphin 54
Aronheim, B., Synthese des Phenylbutylens 311 — Allylalkohol unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes 755. — s. J. König, J. Kiesow u. — 266.
Aronstein, B., Darstellung salzfreier Albuminlösungen 359.
Arzruni, A., zwei isomorphe Benzolderivate 531 — Terpentinölhydrat 548. — Phenylharnstoff. Amylharnstoff u. Melanilin 549. — Zwillingsverwachsung des Willemits 563.
Atterberg, A., Zur Kenntniss des Molybdäns 213. — Verbindungen des Berylliums 330 Borsäure u. borsaure Salze 786.
Attfield, Abwesenheit des Morphins in den Blumenblättern des Papaver Rhoeas 423.
Audouin, P., s. E. Pelouze 88.
Augerer, V., Trockenplatten nach dem Kaffee-Gummi-Verfahren 284.
Austen, P. T., Darstellung von meconsaurem Chinin 25. — Nitrodiphenylamine 677.
Avenarius, M., innere latente Wärme 305.
Bablon, Löthen des Aluminiums 76.

Bach, O., Kirchhofbrunnenwässer Leipzigs 360. — Nachweis von Aloë u. ähnlichen Bitterstoffen 377.
Baeyer, Ad., Aldehyd u. Benzol 675.
—— u. H. Caro, Einw. der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin 435. 548. — Anthrachinonabkömmlinge aus Benzolderivaten u. Phtalsäure 568.
Balard, Einw. des Wassers auf Blei 213. 215.
Baldi, A., Untersuchung ital. Weine 678.
Ballo, M., Anwendbarkeit des Naphtalins in der Farbstofftechnik 201. — Entwurf einer neuen Eismaschine 240. — Canditen 726.
Bandrowski, E., Constitution des Phenylbromäthyls 598.
Barbaglia, G. A., Itacon-, Citracon- u. Mesaconsäure 323. — Einw. des Chlors auf Aceton 324. — Derivate des α-Phenylendiamins 677.
Barbier, P., Einw. der Wärme auf die isomeren Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Anthracens 514. 615. — Einw. d. Wärme auf Phenylxylol 643. — Einw. von Wärme auf Diphenylmethan u. Phenyltoluol; Reductionsproducte des Benzophenons 707.
Barentin, W., Zur Poggendorff'schen Fallmaschine 210.
Barrett, W. F., moleculare Veränderungen 241.
Barsilowsky, Oxydation des festen Toluidins durch Kaliummanganat 166.
Barth, L. u. C. Senhofer, Condensationsproduct aus der Oxybenzoësäure 33. — Constitution der Dioxybenzoësäure 566. 805.
Barthélemy, A., Vibrationen von Wasserflächen 258.
Basarow, A., Fluorsäure-Borsäure 306. 657. — Fluoxyborate 594.
Battershall, J. B., neue Derivate des Naphtalins 52.
Baudet u. Boire, Pressen zum Auspressen des Rübenbreies in den Zuckerfabriken 665.
Bauer, A., Ammoniaksodaprocess 274. 408. — Quellen des Schwefels 439.
—— H. R., Verbindung des Coniïns mit Jod 660. — Verbindung mehrerer Alkaloide mit Jod 694.
—— K. L., Definition des Temperaturgrades und der absolute Nullpunkt 753.
Baulin s. Duclaux 555.
Baumann, E., Addition von Cyanamid; Entschwefelung des Sulphoharnstoffs 99. — Bildung der Methylhydantoinsäure 265. — Synthese des Dicyandiamidins 324. — Sarkosinharnsäure 674. — Verbindung von Sarkosin u. Guanidin 674.
—— u. F. Hoppe-Seyler, Methylhydantoinsäure 264.
Baumgarten, G., Elasticität von Kalkspathstäbchen 721.
Baumgartner, G., Ausflussgeschwindigkeit von Wasser aus Röhren 769.
Baumhauer, H., Aetzfiguren an Krystallen 122. 753. — Hemimorphismus des Rohrzuckers 375.
Baumstark, F., Cholsäure u. Proteïnverbindungen 100. — Bildung einer Aethylidenverbindung 673. — Zwei pathologische Harnfarbstoffe 679. — Neue Verbindung aus dem Harne 775.
Bayne, J., s. E. Neison 566. 629.
Béchamp, A., Isomerien unter den Eiweisskörpern 121. — Physiologische Erschöpfung der Bierhefe 215. — Ueber den rothen Farbstoff des Blutes 299. — Zur Geschichte des Caseïns u. Albumins 392. — Vorkommen mehrerer Albuminarten im Hühnereiweiss 588. — Bereitung des Blutfarbstoffes 592.
Bechi, E., Regenmenge u. Ammoniak-Salpetersäuregehalt derselben in Florenz 367.
Bechler, M., Cymolmercaptan u. Vers. zur Aufklärung der Constitution des Thymols 52.
Becquerel, Mitwirkung des Wassers bei den chemischen Reactionen u. Relationen zwischen den elektromotorischen Kräften u. den Affinitäten 17. — Mitwirkung des Wassers bei der Bildung chemischer Verbindungen 210. — Chemische Dynamik 354. — Bildung krystallisirter Substanzen in capillaren Räumen 354. — Chemische Reactionen innerhalb capillarer Räume 529.
—— Edm., Wirkung verschieden brechbarer Strahlen auf Jod- u. Bromsilber; Einfluss farbiger Substanzen 561.
Beesley, T., Apparat zur Gasanalyse 274.
Beetz, W., Rolle der Hyperoxyde in den Volta'schen Ketten 113. — Leitungsfähigkeit des Glases für Elektricität u. Wärme 209. — Darstellung von Magneten auf elektrolytischem Wege 737.
Behaghel, v., Glühen von Chloralkalien mit dreibasisch-phosphors. Kalk 406.
Behr, A., u. W. A. van Dorp, Constitution des Anthracens 230. — Bleioxyd auf Phenol 311. — Ueberführung von β-Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon 357. — Acenaphten u. Naphtalsäure 468.
Behrens, H., Entstehung von farbigem Lichte durch elective Reflexion 66. — Porcellan u. verwandte Entglasungsproducte 84. — Structur des Porcellans 576.
Beilstein, F., Producte der französischen Sodafabrication 106.
—— u. A. Kupffer, Wermuthöl 85. — Cymole 85. — Cuminsäure 85.
—— u. A. Kurbatow, Uebergang von den isomeren Chloranilinen zu den entsprechenden Chlorphenolen in den gechlorten Benzoësäuren 342. — Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Chlorphenylsulphoharnstoff 404. — Ueber den Zusammenhang substituirter Benzole u. Phenole 756. — Metachloranilin 790.
Beins, H., Der Nachfolger des Dampfes (Carboleum) 577.
Bell, Ch. A., Einw. von Reductionsmitteln auf Nitrobenzanilid 342. — Brennmaterialverbrauch und Fortschritte beim Eisenhüttenwesen in England 379. — Nitrobenzotoluidid 757.
—— T. C., Best. des Wassers in Paraffinrückständen u. Rohparaffinen 617.
Bellamy, F., s. G. Lechartier 758.
Belli, L., s. E. Erlenmeyer 391. — s. Sigel 581.

Bender, C., Schwingungsdauer materieller Pendel 65.
— R., Unters. eines Präparates aus den Früchten der Rosskastanie 665.
Benedikt, Rud., Ueber Phloroglucin 325. — Salze der Borsäure 401.
Benneder, C. F., Photocopirverfahren 107.
Bennet, A., Physiologische Wirkung des Cocaïns 536.
Benett, W. H., Apparat zum Anzünden u. Auslöschen von Gasflammen 304.
Bennewitz, Amido-u. Diazophenolsulphosäuren 21.
— P. G., s. Schmitt, R. 5.
Béranger-Féraud, Ueber die Einsammlung des Gummi Senegal 300.
Berg, J. W., Ueber Zöllner's Werk: Photometrische Untersuchungen 401.
Bergeret, Einfluss der Sulphate auf die Entstehung des Kropfes 502. — s. Mayençon 213. 215. 535. 536.
Bergeron, G. u. L. L'Hôte, Bleivergiftung 487.
Berglund, E., Doppelsalze der schwefligen Säure u. kobaltschweflige Säure 292. 321.
Berndsen s. H. Limpricht 757.
Berquier, Verdünnung des Weingeistes 750.
Bert, P., Einfluss des Luftdruckes auf den Keimungsprocess 528.
Berthelot, Calorimetrische Untersuchungen über den Zustand der Körper in Lösungen 17. — Wasserfreies zweifach-schwefelsaures Kali 17. — Natur der chemischen Elemente 33. — Zur Geschichte des Kohlenstoffes, des Graphits u. der Meteoriten 40. — Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes 82. — Thermische Bildung der Oxyde des Stickstoffes in gasförmigem Zustande aus ihren Elementen 139. — Wärmetönungen bei den Verbindungen des Stickstoffes mit Sauerstoff 210. — Reactionen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes 210. — Ueber die veränderliche Cohäsion der Gase 243. — Ueber wasserfreies essigsaures Natron 243. — Wasserfreie Salpetersäure 244. — Salpetrigs. Ammoniak 245. — Oxalsäurelösung zur Titerstellung der Chamäleonlösung 266. — Die krystallinischen Hydrate der Schwefelsäure 284. — Ueber die Vorgänge bei der Lösung; Reaction des Wassers auf die Salpetersäure 284. — Thermische Untersuchungen über die Cyanreihe 315. — Wärmetönung bei der Bildung der Cyanverbindungen aus den Elementen 320. — Studien u. Untersuchungen über die Sulphide 331. 363. — Ueber die Kältemischungen 347. — Umwandlung des Eisens in Stahl 387. — Wärmetönung durch chem. Reactionen unter verschiedenen Aggregatzuständen 458. — Untersuchungen über die Lösungen 462. 472. 652. 665.
— u. Jungfleisch, Untersuchungen über die symmetrische Isomerie u. über die vier Weinsäuren 268.
Berthold, H. E., s. C. Engler 675.
Besana, C., Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffen 361.
Besnou, Einwirkung verschiedener Wässer auf Blei 212. 215.
Bethge, H., s. C. Engler 658.
Bezold, W. v., Gesetz der Farbenmischung und die physiologischen Grundfarben 2. — Binoculare Farbenmischung 243.
Bibanow, N., Gegens. Einw. von Anilin- und Toluidinverbindungen 680. — Einwirkg. von Reagentien auf Farbstoffe 700. 718.
Bichat, E., Rotationsvermögen der unterschwefligs. Salze 2. — Erscheinungen elektrostatischer Induction 449. — Drehungsvermögen der unterschwefelsauren Salze 738.
Bickerton, A. W., Relation zwischen Wärme u. statischer Elektricität 242.
Biedermann, Rud., Aethenyldiphenyldiamin 357.
— u. Ledoux, Ersetzbarkeit der Amidogruppe durch Hydroxyl in Nitraminen 805.
— u. L. Remmers, Bromnitronaphtol 357.
Biel, J., Zincum hypermangan. crystall. 405. 407. — Kumys u. Stoffwechsel während der Kumyscur 630.
Biltz, E., Prüfung der schwefels. Magnesia auf einen Gehalt an Alkalisalzen 104. — Arzneimittelprüfungen 232. 662. — Schwefelsaures Eisenoxydulnatron 577.
Bindschedler, R., s. W. Weith 676.
Binz, Reduction des chlors. Kalis durch Eiter 71. — Zerlegung des Jodkaliums im Organismus 102.
Birnbaum, K., Wirkg. eines fetthaltig. Dampfes auf das Seifenwasser von Dampfkesseln 742. — Gehalt von Fettsäuregemischen an Neutralfett 742.
Bischof, C., Pyrometrische u. analytische Untersuchung eines gelben u. rothen Ziegellehmes 139. — Die feuerfesten Thone wie Fabricate auf der Wiener Weltausstellung 139. — Kaolinvorkommen bei Göppersdorf 553.
Bischoff, C., Urethanabkömmlinge 356. 659.
— F. B., Untersuchung thüringischer Schiefer 282.
Bizio, G., Ein afrikanisches Petroleum 312.
Blackham, J. J., Verbesserter Gasofen 352.
Blake, J., Isomorphismus, Moleculargewicht und physiologische Wirkung 354.
Blaserna, P., Veränderlicher Zustand der Volta'schen Ströme 209. — Entwicklung, Verlauf u. Dauer der Extraströme 242.
Bleekrode, L., Apparat zur Demonstration der Eigenschaften von Dämpfen 738.
Bloch's Fecülometer zur Bestimmung des Gehaltes der Kartoffelstärke an wirklichem Stärkemehl 283.
Blochmann, R., Best. des Acetylens 283. — Unvollständige Verbrennung des Leuchtgases 787.
Blömcke, C., Blei- u. Blendeaufbereitungen 379.
Blondlot, Ueber den schwarzen Phosphor 321.
Blumenthal, M., Acenaphtylen 659.
Bobierre, A., Einwirkung des Wassers auf Blei 134. 212.
Bode, Fr., Röstöfen zur Schwefelkies-Verbrennung 346. — Reinigung der Schwefelsäure von Arsen 555. — s. Faure u. Kessler 379. 679.
Bodmer, J. J., Mechanisches Puddeln nach Danks 303. — Anwendung von Eisenhohofenschlacken 798. 815.

Böck, v., Anwendung u. Wirkung des Chinins 282.
Boehm, Jos., Bildung von Stärke in den Keimblättern der Kresse, des Rettigs u. des Leins 312. — Respiration von Landpflanzen 492. 503. 521. 537.
—— R., Wiederbelebung nach Vergiftung 343. — Physiol. Wirkungen der arsenigen Säure 630.
—— u. A. Knie, Physiol. Wirkungen der Blausäure und Antagonismus von Blausäure und Atropin 630.
Boehringer, A., s. O. Wallach 213.
Böttger, R., Bereitungsweise vollkommen reinen Kupferchlorürs 99. — Zweckmässige Darst. der Rosolsäure 160. — Aufbewahrung und Eigenschaften von mit Wasserstoff übersättigtem Palladiumblech 226. — Verhalten der Uebermangansäure zu verschiedenen Stoffen 229. — Bereitungsweise des Schweizer'schen Lösungsmittels für Cellulose 309. — Lösungsmittel für Gutta-Percha 312. — Bestandtheile des sog. Goldlackes für Leder 320. — Verhalten der Schwefelkohlenstoffdämpfe zu Ammoniakgas 321. — Verhalten des gewöhnl. Phosphors zu verschiedenen Metalllösungen 321. — Verhalten des Wismuths bei seinem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand 322. — In comprimirte Form gebrachte Schiesswolle 346. — Leichte Gewinnungsweise des Thalliumtrioxydes und seine Eigenschaften 371. — Verhalten des ameisensauren Natrons zu Platin- u. Palladiumsalzen 371. — Gewinnung schöner Krystallgruppen von Wismuth 371. — Zinnoxydulnatron als Lösungs- resp. Reductionsmittel für Trinitrocellulose 374. — Erkennung von Baumwolle in leinenen Geweben 379. — Gewinnungsweise von Silbersuperoxyd 387. — Verhalten der Infusorienerde zu Anilinfarbstoffen 396. — Beförderungsmittel der Keimkraft schwer keimender Samen 405. — Verfahren zur Entfernung eines Eisengehaltes in Nickelsalzen 407. — Aufbewahrung von Natriummetall 802. — Vernickelung 803. — Abscheidung von Gold aus goldarmen Bädern 803. — Untersuchung von Wasser 824. — Nachweis von Traubenzucker in Rohrzuckerlösungen 825.
Böttinger, C., Zersetzung der Brenztraubensäure 481.
Bohlig, E., Apparat zum Nachfüllen zu filtrirender Flüssigkeiten oder zum Aussüssen von Niederschlägen 33. — Massanalyse d. Schwefelsäure u. des Chlors 149.
Bohn, C., Photometrische Untersuchungen 66.
Boillot, A., Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen 641.
Boire, s. Baudet 665.
Boisbaudran, L. de, Einige Metallspectren 2. — Uebersättigung 690. 754. — Bildung der secundären Facetten an Krystallen 710.
Bois-Reymond, du, Aperiodische Bewegung gedämpfter Magnete 97. — Entladungshypothese über die Wirkung von Nerv u. Muskel 708. — Nerven- u. Muskelphysik 215.
Bolas, Th., Chlor- u. Jodanthracen 260. — Prüfung auf Salpetersäure mittels Eisenvitriol u. Anwendung ders. zur Nachweisung der Nitrate im Trinkwasser 283. — Wasserfreies krystallisirtes schwefels. Eisenoxydul 496.
Bolton, H. C., s. H. Morton 242.
Boltzmann, B., Elektrostatische Fernwirkung dielektrischer Körper 113. — Zusammenhang zwischen der Drehung der Polarisationsebene u. der Wellenlänge der verschiedenen Farben 209. — Best. der Dielektricitätsconstante von Isolatoren 370. 385.
Bondel, F., Kunstbutter 555.
Bondonneau, L., Dextrin 298. 515.
Bonné, J., Benzoylacetessigsäureester 392.
Bontemps, Insolation u. Entglasung des Glases 292.
Borodulin, N., Oxydation des Invertzuckers 167. — Bestimmung mineralischer Bestandtheile im Safte der Runkelrüben 170.
Bossche, J., Spec. Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen 241.
Bottone, Relation zwischen Atomgewicht, specif. Gewicht u. Härte metallischer Elemente 114.
Bouchardat, G., Alkohole in den sauren Wässern der Stärkefabriken 322.
Boucherie, M., Conservation des Holzes durch Kupfervitriol 284. 503.
Bourgoin, E., Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser 120. — Einw. von Brom auf Dibrombernsteinsäure 323. — Dibrommaleïnsäure 596. — Reindarstellung des Cerebrins 599. — Dioxymaleïnsäure 787. — Isomerie des Acetylenperbromids und des Tetrabromäthylenhydrürs 803.
Boussingault, Die sauren Wässer aus den Vulcanen der Cordilleren 282. — Umwandlung des Eisens in Stahl 387. 467.
Boutin, A., Salpeter in zwei Varietäten von Amarantus 280.
Brackebusch, A., Einige neue Bleichmethoden 752.
—— E., Glycerin-Abkömmlinge 50. — Nitroverbindungen aus der Allylreihe 278.
—— Fr., s. Jul. Post 262.
Branly, Bestimmung der Elektricitätsmenge 17.
Braun, Nachweis von Traubenzucker in Rohrzuckerlösungen 825.
—— C., Erdmagnetische Messungen 546. 721.
—— F., Elastische Schwingungen 258. 289. — Galvanische Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze 563.
Brefeld, Osc., Alkoholgährung 101. 265. — Verhalten der Alkoholhefe in sauerstofffreien Medien 645.
Bretonnière, L., s. L. Croissant 236.
Brodie, B. C., Synthese des Formylaldehyds 595.
Brongersma, H., Medium bei der elektrischen Influenz 529.
Bronné, J. u. H. Goldenberg, Silberderivat des Biuretes 296.
Brown, A., u. E. A. Letts, Ein Additionsproduct der Bromessigsäure mit Methylsulphid 391.
—— J. D., s. H. E. Armstrong 548.
Brückner, A., Nitroderivate des Sulphocarbanilids 674.

Brunner, H., Reactionsschema für Alkaloide etc. 377.
Bruylants, G., Valeraldehyd 435.
Buchanan, J. Y., Apparat zur Gasanalyse 274. 345. — Seewasser-Eis 769.
Buchheim, Capsicol 821.
Budde, E., Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor 2. — Meteorologische Notizen 114. — Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 273.
Büchner, E., Ultramarin 564.
Büttgenbach, F., Construction der Wasserformen für Hohöfen 139.
Buff, H., Biegungselasticität 242. — Zur Theorie des Segnerschen Kreiselrades 753.
Buisson u. Ferray, Volumetrische Bestimmung des Wismuths 232.
Bunge, G., Natrongehalt der Pflanzenaschen 405. — Bestimmung der Alkalien, besonders in Aschen 406. — Harnstoffbestimmung 537. — Bedeutung des Kochsalzes und das Verhalten der Kalisalze im menschlichen Organismus 661.
Bunte, H., Aethylaldehydschwefligs. Salze, und Einw. von schwefligs. Natron auf Aethylidenchlorür 246. — Constitution der unterschwefligen Säure 370.
— u. Erlenmeyer, Oxydation des Sulphaldehyds mit Salpetersäure 581.
Burgerstein, Alfr., Vorkommen und Entstehung des Holzstoffes in den Pflanzengeweben 599.
Burgue, Messung der Lichtgeschwindigkeit 529.
Buri, E., s. F. A. Flückiger 661.
Burkart, Versuche mit Lithofracteur 76. — Berg- u. Hüttenwerksbetrieb auf dem Westabhange des Felsengebirges 1871. — Dass. im J. 1872 76. 555. — Bergwerks-Production der Celonie Neu-Süd-Wales in Australien 1872 86. — Quecksilberhandel im J. 1873 216. — Berg-, Hütten- u. Salzwerks-Production Grossbritanniens im J. 1872 216. 379. — Zur Geschichte des Dynamits 408.
Burstyn, M., Nachweis von Terpentinöl od. Rosmarinöl in Maschinenölen 824.
Busch, s. H. Hübner 325.
Buttlerow, A., Einwirkung von Cyankalium auf gechlorten Acetaldehyd 51. — Die isomeren Verbindungen der Formel C_3H_4BrJ 403. — Chemische Constitution des Pinakolins 403. — Trimethylessigsäure u. Pivalinsäure 404. 625. — Dimethylisobutylcarbinol u. Heptylen 787. — Verbindungen von der Zusammensetzung C_7H_4BrJ 804.
Byasson, Einw. von Chloral auf Albumin 215.
Cabell, J. A., Analyse des Allanits 647.
Cahours, A., Neue Derivate des Butyls 20.
Cailliot, Pimarsäure 342.
Calmberg, K., Prüfung des Pfeffermünzöles mit Jod 663. — Nachweisung des Atropins 792.
Calvert, P. C., Einfluss gewisser Gase auf die Conservirung der Eier 103.
Campani u. Giannetti, Mechanische u. chemische Analyse des Subapenninentuffs 314.
Cannizzaro, St., u. Amato, Wirkung v. Jodwasserstoff auf Santonsäure u. über Metasantonin 660.
Cannizzaro, St., u. F. Sestini, Santonin 366.
Carius, L., Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme 245. — Zusammensetzung des glykols. Calciums 340. — Verhalten des Ozons gegen Wasser u. Stickstoff 770. — Bildung von salpetriger Säure, Salpeters. u. Wasserstoffsuperoxyd in der Natur 770.
— u. C. Fronmüller, Thalliumtriäthyl 296.
Carl, Fr., u. Erlenmeyer, Darstellung von künstlichem Taurin 580.
Carles, Tolubalsam 266.
Carnot, Ad, Mineralien aus dem Wismuthisger von Meymac 40. 122. 301. 600. 647.
Caro, H., s. Ad. Baeyer 435. 548. 568.
Carson, S., Krystallinisches sublimirtes Kupferchlorid 511.
Carstaedt, Abnahme der Lichtstärke nach dem Quadrate der Entfernung 113.
Carstanjen, E., Synthese des Oxaluramides 295.
Castendyck, W., Petroleum-Vorkommen in Mittel-Galizien 8.
Cazeneuve, Hämatin 599.
— Gautier u. Daremberg, Neue stickstoffhaltige Substanz des Organismus 587.
Cazin, A., Wärmeerzeugung durch Magnetismus 837.
Chabrié, Bestimmung der Intensität explosiver Mischungen 346.
Champion, P., Umwandlung der Alkohole in Salpeteräther 322.
— u. Pellet, Prüfung des käuflichen Glycerins 232.
Chandelon, J. T. P., Condensation der in chem. Fabriken Belgiens entw. schädlichen Gase 151.
Charbon, Argand'sche Gasbrenner zur Strassenbeleuchtung 156.
Charpentier, P., Ersparniss an Brennmaterial durch Umwandlung der Brennstoffe in Gase 283.
Chautard, J., Chlorophyllspectrum 209. 625. — Ein akustisches Pyrometer 210. 754.
Chevreul, Einwirkung von reinem Wasser auf verschiedene Metalle 4. — Ueber den Guano 8. 601. — Umwandlung des Eisens in Stahl 387.
Church, A. H., Autunit 282. — Thonerde und Kieselsäure in einigen Kryptogamen 645.
Christen, Darstellung von ölsaurem Quecksilber 425.
Christiansen, C., s. H. Topsoe 258. 609.
Chrustschoff, P., Aethylphenol u. Aethylbenzolsulphonsäuren 675. — Gemischte Sulphone 676.
Claisen, L., Mesityloxyd u. Pboron 674.
Clamond, C., Neue thermoelektrische Säule 321.
Claus, Ad., u. Emde, Zur Kenntniss der Harnsäuregruppe 279.
— u. Seippel, Thioprussiamsäuren 279.
— u. Siegfried, Sulphoharnstoff 279.
Clausius, R., Neuer mechanischer Satz in Bezug auf stationäre Bewegungen 1. — Verschiedene Formen des Virials 242. — Bemerkungen zu den meteorol. Notizen von Budde 721.
Clermont, A., Trichloracetylharnstoff 296.

Cleve, P. T., Ammoniakalische Platinbasen 213. — Verbindungen des Thoriums 276. — Verbindungen des Lanthans 292. — Verbindungen des Didyms 308.
—— u. O. M. Höglund, Yttrium- u. Erbiumverbindungen 212.
Cloëz, S., Bloch's Fecülometer, zur Bestimmung des Gehalts d. Kartoffelstärke an wirklichem Stärkemehle 233. — Die bei der Einw. von Chlorwasserstoffsäure auf kohlenstoffhaltiges Eisen entstehenden Kohlenwasserstoffe 388.
Codazza, G., Luftpyrometer mit Luftcompressionsmanometer 2.
Colladon, D., Condensation von in Gasen enthaltenen Dämpfen 88.
Commaille, A., Eiweisskörper 406.
Conrad, R., Succinyldiharnstoff 341. — Spaltung des Acetessigesters in essigs. Aethyl u. Dehydracetsäure 392. — Acetobernsteinsäureester 392. 532. — s. J. Wislicenus 532.
—— u. Goldenberg, Einw. des Kohlensäureanhydrides u. Chlorkohlensäureesters auf Natracetessigsäureester 392.
—— u. F. Salomon, geschwefelte Urethane 532.
Constant, A. de, Photographisches Verfahren mit Collodion 284.
Coppet, L. C. de, Die Existenz zweier isomeren Modificationen des wasserfreien schwefels. Natriums 117. — Efflorescenz der beiden Hydrate des schwefels. Natrons 212. — Wärmeentwickelung durch Berührung von schwefels. Natron mit Wasser 530.
Cornil, Prüfung von Blutflecken 663.
Cossa, A., Verhalten des Chlorophylls im Magnesiumlichte 305. — Calciumcarbonat u. Schwefel bei Digestion mit Wasser 308. — Unters. eines Olivinöls 662.
Cotton, S., Farbenreactionen des Phenols 262.
Credner, Schwedische Silurgeschiebe bei Leipzig u. Antimonglanz bei Rosswein 554.
Cretier, H., Elementaranalyse durch Reduction 345.
Crookes, W., Atomgewicht des Thalliums 292. 338. — Reinigung von Trinkwässern 266.
Croissant, E. u. L. Bretonnière, Neue färbende Materien 236. 797.
Crolas, Darstellung reinen Eisens durch Reduction mittels Wasserstoffes 308. — Prüfung des durch Wasserstoff reducirten Eisens auf Schwefel 314.
Cronander, A. W., Phosphorsuperchlorid 212.
Croullebois, Bestimmung der Dampfdichte 241. 242. — Dampfdichte des flüssigen Phosphorwasserstoffes 291.
Crova, A., Interferenzerscheinungen durch parallele Gitter 289. — Messung der elektromotorischen Kraft der Säulen 305.
Cuhnert, O., Neues Nitrotoluidin 483.
Curie, P., Darstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid 275. — Colophtalin u. Colophtalumina 725.
Daelen, s. Janoyer 155.
Daggett, E., Winnamuck-Bleihütte in Utah 199.
Dal Sie, G., Analyse von Weinen aus der Gegend von Verona 368.
Dale, R. S., u. C. Schorlemmer, Aurin 54. — s. C. Schorlemmer 467.
Dammer, O., Zur Geschichte der Feuerzeuge 284.
Dana, Edw., s. A. Schrauf 344. 689.
Dank's rotirende Puddelöfen 75.
Daremberg, s. Cazeneuve, Gautier 587.
Dastre u. Morat, Chem. Natur der Körper im Organismus 791.
David, C., Physiol. Wirkung des Apomorphins 630.
Davies, S. L., Restitution des verbrannten Stahles 570.
Davis, T. H., Werthbestimmung des Anthracens 346.
Davy, E. W., Einw. von Schwefelammonium auf Chloralhydrat 691.
Debray, H., Verbindungen der Arsensäure und der Molybdänsäure 386. — Dissociation der wasserhaltigen Salze 754. — s. H. Sainte-Claire Deville 513. 609.
Decharme, C., Kälteerzeugung durch Capillarität u. Verdampfung 1. 769. — Aufsteigende Bewegung von Flüssigkeiten in Capillarröhren 273.
Dechend, F. v., Selenbenzamid 676.
Dehérain, P. P., Mitwirkung des atmosphärischen Stickstoffs bei der Vegetation 587.
—— u. Ed. Landrin, Ueber die Keimung 487.
—— u. H. Moissan, Absorption von Sauerstoff u. Emission von Kohlensäure durch grüne Blätter in der Dunkelheit 312.
Delachanal, B. u. A. Mermet, Analyse eines Darmsteines vom Stör 599. — Verbrennen von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd 769.
Del Dorre, G., Unters. ital. Weine 678.
Delitsch, G., Synthese des Guanidins 54. 279. — Chlorkohlensäureäther auf Rhodanammonium 595.
Demole, E., Sauerstoffhaltige flüchtige Basen 326. — Darstellung des Glykols 356. 625. — Nitrobutan 402. 467. — Hydroxäthylenamine 627. — Umlagerungen in der aromatischen Reihe 807.
Dewar, J., Best. hoher Temperaturen mittels der Brechbarkeit des Lichtes 641. — s. Mac Kendrick 775.
—— u. J. G. Mac Kendrick, Die physiolog. Wirkung des Lichtes 569. — Physiol. Wirkung des Ozons 600.
Dianin, Einw. von Eisenchlorid auf die isomeren Naphtole 261. — Oxydationsproducte des α-Naphtols 341.
Dibbits, H. C, Löslichkeit des schwefels. Bleioxyds in einer Lösung von essigs. Natron 68. 594.
Dieckmann, A., s. P. Jannasch 85.
Diez, Th., Beitrag zur Mehluntersuchung 170.
Ditte, A., Zersetzung einiger Salze durch Wasser 770.
Dittler, Aug., s. C. Liebermann.
Divers, Chem. Eigeuschaften des Ammoniumnitrates 448.
Divis, J. V., Erzeugung von Presshefe aus Bierhefe 288.

Doebner, Osc., Cyan- u. Carboxylderivate des Diphenyls 420.
Dollfus, E., Zur Kenntniss des Holzgeistes 196.
Domeyko, J., Die seitlichen Solfataren der Vulcane von Chili u. einige neue Mineralien 282.
Donath, Jul., Die bei der sauren Reaction des Harns betheiligten Substanzen 121. 375. — s. R. Maly 121.
Donkin, F., Best. d. Nitrate in Trinkwässern 511.
Dornbusch, H., Spirituslampe zur Erzeugung von Weissglühhitze 337.
Dorp, W. A. van, s. A. Behr 230. 311. 357. 468.
Douliot, E., Einwirkung glühender Körper auf den Durchgang der Elektricität 113.
Dove, H. W., Die meteorologischen Unterschiede der Nord- u. Südhälfte der Erde 258. — Zurückführung der jährlichen Temperaturcurve auf die ihr zu Grunde liegenden Bedingungen 65. — Das barometrische Minimum am 22. Nov. 1873 97. — Das mittlere Fortschreiten ungewöhnlicher Wärmeerscheinungen üb. die Erdoberfläche 337.
Dragendorff, Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere 314. 378.
Draper, H., Photographie des Diffractionsspectrums u. Best. der Wellenlänge der ultravioletten Strahlen 370.
Drechsel, E., Cyanamid 246. — Trimethylphosphin 597.
Drown, Th. M., Die zufälligen Resultate von Danks' Puddelverfahren 107. — Best. von Schwefel in Roheisen u. Stahl 362.
Dubois, Ed., Darstellung von Bromcampher 499.
Duclaux, E., Alkoholbest. der Weine 303. — Die flüchtigen Säuren des Weines; der Farbstoff des Weines 328, 603. 629.
— Lechartier u. Baulin, Chem. Reinigung der Wolle 555.
Ducloux, X., Neues Mineral aus der Provinz Lerida 470.
Dufour, L., Reflexion der Sonnenwärme und der Oberfläche des Genfer Sees 17. 225. — Temperaturveränderung bei der Diffusion von Gasen 289. — Diffusion zwischen feuchter u. trockner Luft 305.
Dujardin-Beaumetz, Physiologische und therapeutische Wirkung des chlorwasserstoffsauren Amylamins 8.
— u. Hirne, Fäulnisswidrige Eigenschaften des Chlorals 215.
Dulk, L., s. V. Meyer 276.
Dumas, Isomerien unter den Eiweisskörpern 121. — Einwirkung des Wassers auf Blei 134. — Umwandlung des Eisens in Stahl 387. — Alkoholgährung 629.
Duprée, A., Bestimmung des Alauns im Brode 569. — Modification des Löthrohres 577. — Neues Eudiometer 609. — Urometer u. Azotometer 625.
Durand-Claye, L., Wasserunters. des Suez-Canals 759.
Dusart, L., Fäulnisswidrige Eigenschaft des schweren Steinkohlenöles 587.
Duvernoy, Zur Kenntniss des krystallinischen u. amorphen Zustandes 428. 440.
Dvořák, V., Beobachtungen am Kundt'schen Manometer 81. — Theorie der Talbot'schen Streifen 81. — Leitung des Schalles in Gasen 179. 753. — Entstehungsweise der Kundt'schen Staubfiguren 401. — Staubfiguren 769.
Dworzack, H., Baryt unter den Aschenbestandtheilen des ägyptischen Weizens 821.
Early, W., Best. von Eisenoxydul in Silicaten 710.
Ebell, P., Kupferrubin u. verwandte Gattungen von Glas 648. 738. — Mononitrobenzonaphtylamide 757.
Ebstein, W., u. P. Grützner, Pepsinbildung im Magen 71.
— u. J. Müller, Vorkommen von Brenzkatechin im Harn eines Kindes 808.
Edlefsen, Vorkommen u. Ursprung des Indicans im Harn 808.
Edlund, E., Wärmewirkung der elektrischen Disjunctionsströme 225. — Ueber den elektrischen Strom 305. — Natur der Elektricität 737.
Egger, s. E. v. Sommaruga 422.
Ehrenberg, C. G., Physikalische u. kosmische Erscheinungen in Nordafrika und Westasien 242.
Ehrenwerth, v., Durchführung der Eggertz'schen Kohlenstoffprobe 406.
Ehrlich, L., Benzylacetessigester und Methyl-Phenäthyl-Keton 392. — Acetmalonsäureester 532.
Elketoff, Isobutylbromid 50.
Elkington, Email cloisonné u. champ-levé 176.
Elster, S., Bronze u. deren Verwendung zu Münzen u. Kunstgegenständen 208.
Emde, s. Ad. Claus.
Emmerling, A., Neue Synthese des Glykokolls 99. — Chem. Vorgänge in der Pflanze 642.
Emsmann, H., Spectroskop à vision directe 113.
Enders, Syrupus Amygdalarum siccatus 424.
Engel, Arsenwasserstoff 116. — Kreatin 457. — Crotonchloral 691. — Darstellung von Oxaminsäure durch Oxydation des Glykokolls 706.
Engelbrecht, A., α-Parachlorsulphitoluol und Nitro- u. Amidoparachlortoluole 468.
Engelhardt, Schutz gusseiserner Röhren gegen die Einwirkung saurer Wässer 379.
Engelmann, Herstellung weicher u. brillanter Photographien 112.
Engler, C., u. H. E. Berthold, Triphenylbenzol 675.
— u. H. Bethge, Derivate des Acetophenolalkohols u. anderer Ketonalkohole 658.
Eötvös, Rob., Intensität der Schwingungen bei Bewegung der Schwingungsquelle u. des Beobachters 737.
Erdmann, E. O., Ein japanes. Spielzeug 321.
Erlenmeyer, E., Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöles 101. — Darstellung von künstlichem Taurin 579. — Rel. Constitution der Diazoverbindungen 676. — Darst. von Oxalsäuremethylester aus Holzgeist 788. — s. Fr. Carl, Moss 580; Miller, Kayser, Schäuffelen, Bunte, Sigel u. Belli 581.
— u. A. Kriechbaumer, Darstellung des Methyläthers 404.

Erlenmeyer, E., u. A. v. Planta, Fermente in den Bienen, Bienenbrod und Pollen und über einige Bestandtheile des Honigs 790.
— u. O. Sigel, Amidocaprylsäure u. Hydroxycaprylsäure 391. — u. L. Belli, Oxydation von Buttersäure, Capronsäure, Bernsteinsäure u. Oxalsäure durch Salpetersäure 391. — Nitril u. Amid der Hydroxycaprylsäure u. das Amid der Amidocaprylsäure 658. — Leucinsäurenitril u. Leucinsäure 658.
Eschka, Schwefelbest. in Mineralkohlen u. Coaks 301.
Esilmann, A., Bestimmung von Thonerde und Eisen in den Phosphaten 266.
Estcourt, C., Bestimmung der Gerbsäure 303.
Etti, C., Ueber Bixin 328.
Ettingshausen, Const. v., Zur Entwicklungsgeschichte der Erde 305.
Etzinger, J., Verdaulichkeit der leimgebenden Gewebe 678.
Ewers, C., Wirkungen des aus Aconitum ferox dargestellten Aconitins 121.
Exeli, Ad., Muffelöfen der k.k. Quecksilberhütte in Idria 139.
Exner, F., Abhängigkeit der Elasticität des Kautschuks von der Temperatur 113. 753. 817. — Lösungsfiguren an Krystallflächen 769. 817. — Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen 801. — Dichtigkeitsmaximum des Wassers 17. 401. — s. W. C. Röntgen 179.
Fassbender, s. Rörsch 646.
Faudel, M., Chromgelb und Chromorange zum Färben von Papierstoff 711.
Faure u. Kessler, Fr. Bode, Concentration der Schwefelsäure 379. 679.
Faust, A., Chlornitrophenole 629.
— u. H. Müller, Metachlorphenol und dessen Nitroderivate 629.
— u. J. Homeyer, Eucalyptol 180. — Wurmsamenöl u. Cynen 756. — Eucalyptusöl 759.
Favre, P. A, Condensation von Gasen 259. — Ueber den Wasserstoff 338. — Aequivalenz und Transformation der chem. Kräfte 563.
— u. Laurent, Die thermischen Vorgänge beim Zusammendrücken von Flüssigkeiten 355.
— u. F. Roche, Elektrolyse der Carbonate und Dicarbonate 449.
— u. C. A. Valson, Dissociation der krystallisirten Salze 776.
Fechner, G. Th., Best. des wahrscheinl. Fehlers eines Beobachtungsmittels durch die Summe der einfachen Abweichungen 209.
Feddersen, W., Elektrisches Glimmlicht 242.
Feichtinger, G., Verwendung des Wasserglases in der Bautechnik 74.
Feilitzsch, v., Orte gleicher normaler Intensität im Magnetfelde eines galvanischen Kreisstromes 209.
Feltz, E., Einw. von Mineralsäuren auf Zucker 200.
— V., u. E. Ritter, Wirkung des Chlorals auf das Blut 600.
Ferray, s. Buisson 232.
Field, C. L., s. H. E. Armstrong 587.
Fileti, M., s. E. Paterno 262. 367.
Filhol, E., Zustand des Schwefels in natürlichen Schwefelwässern 330. 647. — Nitroprussidnatrium als Reagens auf Alkalinität 330. — Chlorophyll 629. — Zusammensetzung der Wässer von Bagnères-de-Luchon 695.
Fink, F., Photostereotypie 28
Fischer, E., Fluorescein u. Phtalein des Orcins 677.
— Ferd., Verunreinigung eines Brunnens durch die Abfälle einer Gasanstalt 40. — Verunreinigung der Flüsse durch industrielle und städtliche Abfallstoffe 103. 133. — Alte und neue chemische Formeln 386. — Kesselstein u. Kesselspeisewasser 396 — Bestimmung der Salpetersäure 727.
— O., Einw. von Chloral u. Aldehyd auf Toluol 676.
— Phil., Sogen. Beinglas 186.
Fison, F. W., s. A. V. Harcourt 155.
Fittica, F., Ueber synthetisches Cymol 297. — Cymole 514. — Eine fünfte Oxytoluylsäure 548. — Isomere Nitrotoluyls., Azotoluyls. u. Cymolsulphosäure 757.
Fittig, Rud., Das dem Dinitrobenzol entsprechende Nitrophenol 261. — Umwandlung der Diazonitrobenzole in Nitrophenol 279. — Synthese des Allylbenzols 420. — Zusammensetzung des wasserhaltigen glykols, Calciums 723. — Umwandlung der Benzoldisulphosäure in Terephtalsäure 805.
— u. E. Mager, Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe 674.
— u. B. Mielck, Constitution der Terebinsäure 375.
— u. W. H. Mielck, Constitution des Piperins, sowie der Piperinsäure u. des Piperidins 422.
Flawitzky, N., Spec. Wärme der Gase 210.
Fleischer, Respirationsversuch mit Schafen 6. — Best. von Weinsäure u. Citronensäure 603. — Best. der Weinsäure u. Chromsäure 742.
Fleischmann, W., Zur Physik der Milch 759. —
— u. Stahlberg, Kumys 375.
Fleury, G., Einfluss der Chininsalze auf die Entwickelung des Schimmels 694.
Fliche, P. u. L. Grandeau, Einfluss der chem. Zusammensetzung des Bodens auf das Wachsthum der Pflanzen 630.
Flight, Destillationsmethode zur Bestimmung der Kieselsäure 12. — s. Maskelyne 282.
Flückiger, F. A., Harzgewinnung im badischen Schwarzwalde 76. — Bedenken in Betreff der Pharm. Germ. 149. — Muscatstearopten 281. Bukublätter 282. — Prüfung des Pfeffermünzöles 428. — Campherarten 588.
— u. E. Buri, Kosin 661.
Focke, W. O., Vermehrung der Weiden 23.
Fogarty, Th. B., Maschine zur Bereitung von Leuchtgas: „Excelsior" 201.
Fohl, F., Gefärbte Stoffe auf Blau, Gelb, Roth, Grün u. Violet zu untersuchen 191.
Follenius, O., Quantit. Best. des Cadmiums 727.
Fonseca, E., Amalgamation in Chili 76.
Fontaine, H., Magnet-elektrische Maschinen 193.
— W. M., Asphaltlager in West-Virginien 360.
Fontenay, H. de, Das ägyptische Blau 292. 656.
Foord, G., Apparate für das Laboratorium 721.

Foote, A. E., Modification der Jagn'schen Filterpumpe 129.
Fordos, Einwirkung des Wassers der Seine und des Ourcq auf das Blei 8. — Einwirkung des Wassers auf Blei 133. — Einfluss der Salze bei der Einwirkung von Trinkwässern auf Blei 309. — Einw. von Nahrungsmitteln oder Medicamenten auf bleihaltiges Zinn 661.
Forster, C., Mercuridphenylammonchlorür 298.
Fouqué, F., Bimsstein vom Vesuv 710.
Franchimont, A. P. N., Darstellung der Malonsäure 260. — Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Natriumalkoholat 278. — Anhydrid der Citronensäure 278.
Frederking, C., Prüfung des salzs. Chinins auf Morphin 408.
Frerichs, Fr., Lanthan u. Didym 435. — Trennung des Bariums von Strontium, Calcium u. Magnesium 439. — Thihydrobenzoësäure, Dithiobenzoësäure und Bromthihydrobenzoësäure 468.
Fresenius, R., Salpetrige Säure in natürlichen Gewässern 282. — Analyse der Bleizuckerarten 345. — Unters. der warmen Mineralquellen im Badehause der Wilhelmsheilanstalt zu Wiesbaden 360. — Best. des Schwefels im Roheisen, Stahl oder Schmiedeeisen 362. — Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens 438. — Analyse der holzessigs. Kalke 537. — Nachweis der Verbindungen von Phosphors. u. Oxals. mit Calcium, Magnesium etc. 601.
Fricke, A., Amidobenzonitrile 757.
Friedel, C., Thermoelektrische Eigenschaften u. Form der Krystalle 209. — Das Dichlorglycid $C_3H_4Cl_2$. 246. — Pinakolin 278. — Einw. der schwefels. Thonerde in wässriger Lösung auf Fluorcalcium 292. — Verbindungen des Titans 310. — Jodbromäthylen 372. — Achat 600.
— u. J. Guérin, Einw. von Wasserstoff auf Titanchlorid 310.
Friedländer, S., Verfahren beim Rösten des Flachses 155. — Ausbeute an Alkohol aus Traubenzucker, Rohrzucker u. Stärke 651.
Fröhlich, C., Physiol. Antagonismus in der Wirkung der Gifte 600.
Fromme, C., Magnetisirungsfunction einer Kugel aus weichem Eisen 737.
Fronmüller, C., s. L. Carius 296.
Frühling, R., u. Jul. Schulz, Filz-Filter 593.
Fuchs, A., s. F. Wreden 662.
— E., s. Oemler 646.
Gagarin, G., Die isomeren Verbindungen der Formel C_3H_4BrJ. 402.
Gaiffe, Gleichzeitige Entzündung vieler Gasflammen 721.
Galle, J. G., Lichtsäule über einer Feuersbrunst 209.
Galton, Ventilirender Kaminofen 171.
Garman u. Siegfried, Härten des Stahles 76.
Garrigou, F., Zusammensetzung des schwefelhaltigen Mineralwassers von Luchon 601. 662. — Best. des Schwefels in natürlichen Schwefelwässern 601. 759.
Gaugarin, J. M., Magnetismus 449.
Gautier, Arm., Reaction des Chlorsilbers auf das Phosphordijodür 228. — Veränderungen des Eiweisses 299. — Ueber Albumin 587. — Spaltung des Blutfibrins 587. — Neues Isomeres des Traubensuckers 707. — s. Cazeneuve, — u. Daremberg 587.
Gawalovski, A., Trockenschrank 194. — Exsiccator 305. 401. — Sediment-Scheider 337. — Selbstwirkender Aussüssapparat; gefahrlose Erzeugung u. Verbrennung von Knallgas 386. — Pulvern von chlors. Alkalien und alkalischen Erden 387. — Presslinge der Poizot'schen Walzenpresse 400. — Filtration mit Druck 401. — Normaltemperaturen bei Spindelungen 593. — Wasserbest. in hygroskop. organ. Substanzen 727.
Gehe u. Co., Chemicalien u. Droguen 77.
Gehren, Fr. v., s. C. Staudinger 161.
Geissler, Umwandlung der gewöhnlichen Phosphorsäure in amorphe durch die Elektricität 306.
Gélis, A., Einwirkung des Schwefels auf Arsen 82.
Gérardin, A., Prüfung des Wassers artesischer Brunnen auf Sauerstoff 470.
Gerichten, H. v., Schwefelverbindungen des Selens 226. — Ueber den ober-fränkischen Eklogit 300. — Titaneisen von abnormer Zusammensetzung 300. — Analyse krystallinischer Gesteine 376. — Mineral- u. Gesteinsanalysen 438.
Gerlach, G. Th., Gaswässer aus Gasanstalten 440.
Gernez, D., Efflorescens der beiden Hydrate des schwefels. Natrons 212. — Bedingung zur Entstehung des oktaëdrischen Borax 228. — Verdampfen von Flüssigkeiten 497. — Gleichzeitige Bildung von oktaëdrischen und prismatischen Schwefelkrystallen 563. — Uebersättigte Lösungen 754.
Geuth, F. A., Korund 282.
Geuther, A., Salpetrig-Salpetersäureanhydrid auf Arsenchlorür u. Borchlorid 244. — Phosphorchloride auf die Phosphorsäuren 245. — Sauerstoffreiche Kohlenstoffsäuren 246.
Gianetti, s. Campani 314.
— u. Volta, Darstellung von Ozon 770.
Gibbs, W., Sechsatomige Verbindungen des Kobaltes 691.
Gibertini, D., Inficirtes Brunnenwasser 266.
Gimingham, Ch. H., Neue Form des Barometers 609.
Gintl, W. F., Fortschritte der Zündhölzchen-Industrie 216. — Appreturmittel und Harzproducte auf der Wien. Ausst. 828. — Düngerwerth der nach dem Liernur'schen Systeme gewinnbaren Cloakenmassen 828.
Girard, Ch., Anwendung der Sulphos. des Diphenylamins bei dem Färben u. Zeugdruck in Grün u. Schwarz 28.
Giroud, H., Volumregulator für Gasströme 505.
Gladstone, J. H., u. A. Tribe, Einw. des Kupferzinkelementes auf Bromäthyl u. Olefine 293. — Zersetzung von Jodallyl durch das Kupfer-Zink-Element 510. — Einwirkung d. Kupferzinkelementes auf Chloräthylen und Chloräthyliden 565.

Gläsgen, Wassergehalt der Wände und dessen Best. 690.
Glan, P., Intensität des vom Glase reflectirten Lichtes 721.
Glinsky, Einwirkung von Cyankalium auf gechlorten Acetaldehyd 50. — Jodmilchsäure 51.
Gnehm, R., Best. des Erweichungs- u. Schmelzpunktes von Legirungen 722. — Derivate des Methyldiphenylamins 773.
Gobley, Unters. über das Gehirn 599. — Harniarin 694.
Godeffroy, R., Antimonchlorid-Chlorcäsium 308. — Antimonchlorid als Reagens auf Cäsiumsalze 314.
Goebel, Ad., neuer Eisenmeteorit in Jenissei 742.
Goepner, C., das Wesen des Chlorkalkes 275.
Goldenberg, H., Benzoinderivate 279. 805.
— s. J. Bronné 296. — s. Conrad 392.
Goldschmidt, H., Erkennung der Steinkohlentheerfarbstoffe 637.
Goldschmiedt, G., Diphenyläthan 215. — Bestandtheile des aus schwarz. Senfsamen gewonnenen Oeles 804.
— u. E. Hepp, neuer Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe 214.
Goldstein, Oxydation des flüchtigen Nitrophenols mit Uebermangansäure 404.
Golubew, Dinitroazobenzoësäure 342.
Goppelsröder, Fr. u. W. Trechsel, Tifriren des Zinnsalzes 792.
Gorceix, H., Fumarolen von Nisyros 406. 600.
Gorup-Besanez, v., Leucin neben Asparagin im frischen Safte der Wickenkeime 266. 360. — Untersuchung des Blutes bei linealer Leukämie 281. — Brenzkatechin in d. Beerensafte von Ampelopsis hederacea 297. — Ostruthin 359. — Imperatorin 468.
Gottlieb, J., Monochlorcitraconsäure und deren Salze 34. — Trichlorbuttersäure 35.
Gouvenain, de, Vorkommen von Zinn, Kobalt u. anderen Substanzen in den Kaolinen des Departements Allier 313.
Grabowsky, N. u. Al. Saytzeff, Schwefelderivate der primären Butylalkohole 322.
Graebe, C., Synthese des Phenanthrens 230. — Verhalten des Methyldiphenylamins gegen Hitze 230. — Diphenylensulphid und Diphenylendisulphid 231. — Diphenylenoxyd 311. — Chrysochinon 453. — Diphenylbildungen innerhalb d. Moleküle 805.
Grahn, E., Regeneration der zum Reinigen des Leuchtgases dienenden Eisenoxydmasse 711.
Grandeau, L., s. P. Fliche 630.
Grassi, E., Best. des Weinfarbstoffes (Oenocyanin) 315.
Grauer, E., Räucherpatronen zur Vertilgung von Feldmäusen 384.
Gréhant, N., u. E. Modrzewski, Zersetzung der Eiweisskörper im Vacuum 599.
Grete, E. A., Metabromtoluol 468.
Griess, P., Jodmethyl auf Diamidobenzoës. 230. — Salpetrige Säure auf Aethylanilin 280. — Entschwefelung der Schwefelharnstoff-Benzoësäure 341. — Neue Bildungsweise des Benzkreatins 357. — Einw. v. Salpeter-Schwefels. auf Orthonitrobenzoësäure 676.
Griessmayer, über das Lupulin 328.
Grimaux, E., Synthese des Oxalylharnstoffs 120. — oxalurs. Aethyl u. cyanurs. Oxamethan 214. — Bromderivate d. Brenztraubensäure 310. — Identität von Bromoxaform u. Pentabromaceton 388. — Einw. von Brom auf Methylacetat 498. — Brenztraubensäure und deren Bromderivate 627.
Grimm, Joh., Kupferbergbau bei Muttersdorf in Böhmen 346.
Grimshaw, Aethylamyl 50.
— u. C. Schorlemmer, Oenanthylsäure und normaler Heptylalkohol 310.
Groshans, J. A., Natur der Elemente 49. 210.
Gros-Renaud, essig-salpeters. Chromoxyd als Mordant für die Färberei 680. — Chromoxyd-Beize zur Herstellung von Dampffarben 680.
Grote, v., u. B. Tollens, Levulinsäure 758.
Groth, P., Krystallform u. thermo-elektrische Eigenschaften des Speiskobaltes 553.
Grotrian, O., das galvanische Leitungsvermögen der Schwefels. u. Salzsäure 370.
Groves, C. E., Aethylchlorür 564. 808.
Grubb, Th., Erfindung des Spectroskopes 561.
Grubenmann, U., s. C. Wurster 324.
Grüel, sichere Zündung der Döbereiner'schen Platinfeuerzeuge 119.
Grützner, P., Methode zur calorimetrischen Bestimmung von Pepsinmengen 346.
— s. W. Ebstein 71.
Gruner, L., Wärmeeffect u. Classification der Steinkohlen 201. 555. 680. 728.
Gscheidlen, R., Apparat zu Mischungen bei Abschluss d. atmosphärischen Luft 337. — Reductionsvermögen des thätigen Muskels 436.
— s. Traube 735.
— R. u. M. Traube, Apparat, um organische Flüssigkeiten ohne Schaumbewegung m. Gasen zu behandeln 721.
Guareschi, J., zur Geschichte des Cymols 297. — Einw. von Amiden auf Phenole 297. — Zusammenstellung der bekannten Kohlenwasserstoffe 310. — Umwandlung von Benzamid in Benzylalkohol 789.
Guérin, J., s. C. Friedel 310.
Guérout, Aug., Einw. von Aether auf Kupferoxyd 578.
Günsberg, Rud., Ammoniaksodaprocess 370.
Guhl, J., Ausscheidung des Morphiums bei toxikologischen Analysen 742.
Guhrauer, Fr., Manganoxyde als glasfärbende u. entfärbende Agentien 680.
Guichard, P., Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Benzoëharz, Balsam u. Harze 582.
Guignet, Salpetersäure auf Terpentinöl 598.
Gustavson, G., Jodkohlenstoff 259. 322. — Jodäthyliden 403. 579. — Wechselzersetzung auf trockenem Wege 434. Bestandtheile d. Salzes 754.
Gutzkow, Borsäuregewinnung aus Natronborocalcit in Nevada 66.
Guyard, Ant., Beimengungen d. Rohsalpeters 588.
Haarmann, Wilh., s. Ferd. Tiemann 356.
Haberlandt, Fr., Temperaturgrenzen f. d. Keimung der wichtigeren landwirthschaftlichen Sämereien 423.

Habermann, J., verbessertes Luftbad 370. — Oxydationsproducte des Amylums und Paramylums mit Brom, Wasser u. Silberoxyd 374. — s. Hlasiwetz 375. 568.
Hagemann u. Jörgenson, Bedeutung der Fluorverbindungen f. d. Glasindustrie 679.
Hagen, G., Widerstand der Luft gegen Planscheiben 497.
Hagenbach, Ed., über Fluorescenz 209. — Wirkungen eines Blitzschlages 737.
Hager, H., Liquor Natri chlorati 8. — Prüfung d. Bromkaliums 25. — Befreiung d. Salzsäure v. Arsen 98. — Prüfung d. ätherischen Senföles 106. — Pepsinpräparate 300. — Prüfung des sublimirten Schwefels u. d. gewaschenen Schwefelblumen auf Arsen 376. — Prüfung d. flüssigen Storax auf Verfälschung mit Terpentinen 378. — Dextrin und d. trockenen narkotischen Extracte d. Pharm. Germ. 393. — Bereitung der Tinctura Rhei aquosa 488. — Butteruntersuchungen 749. 766. 795. — Trennung der Essigsäure von Ameisens. 824.
Hahn, O. H., Bleischmelzen i. Nevada u. Utah 76.
Hall, L. B., Nitrosalicylsäuren 774.
Hammarsten, O. Coagulation d. Milch 791.
Hampe, W., Qualification wismuthhaltiger Bleie zur Bleiweissfabrication 379. — Beiträge zur Metallurgie des Kupfers 379. 408. 440. — Analyse des Kupfers 536.
Hanamann, J., Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübensorten 775.
Hanbury, D. u. Sydn. Plowmann, Ngai-Campher 588.
Hance, H. F., Chinawurzel 24.
Handl, Al., Ausdehnung der festen Körper mit steigenden Temperaturen 801.
Hankel, W., die thermoelektrischen Eigensch. d. Topases, des Schwerspathes und des Aragonits 258.
Hannay, J. B., Apparat zur Bestimmung d. spec. Gewichtes 306. — Einw. von Trichlorjod auf Schwefelkohlenstoff 448. — Ausdehnungscoefficienten des Schwefelkohlenstoffs 448.
Harcourt, A. V. u. F. W. Fison, Gew. v. Schwefel u. Ammoniaksalz a. d. z. Reinigung d. Leuchtgases benutzten Eisenoxyde 155.
Hardin, Untersuchung der Rockbridge-Alaunquellen 647.
Hardy, E., Einw. von Brom auf Alkohol 705.
Hargreaves, A. F., freiwillige Entzündung der Holzkohle 291. 386.
Harnecker, L., Olivin-Alkohol-Sauerstoff-Licht 641.
Hartl, P., Prüfung der Zinnerze 197.
Hartley, W. N., Kobaltbromür u. -Jodür 338. — Chemische Constitution der Salzlösungen 354. — Optische Eigensch. eines oxals. Kalium-Calcium-Chrom-Tripelsalzes 448.
Hartmann, H., Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika 76. 199. 555.
Hartwig, F. C., Verbindungen des Thalliums m. Alkoholradicalen 296.
Hasenbach, W., Salpetersäureverluste bei der Fabrication englischer Schwefelsäure 408.
Hasenclever, Rob., Deacon's Chlorbereit. 236.
Hatsfeld, A., Conservirung des Holzes 284.
Hausemann, G., Einfluss der Anziehung auf die Temperatur der Weltkörper 65.
Hautefeuille, P., s. L. Troost 276. 290. 307. 417.
Hawes, G. W., Feldspath von Bamle 616.
— s. S. W. Johnson 439.
Hayduck, M., Orthoamidoparasulphotoluole 517. 789.
— M. und H. Limpricht, Orthoamidoparasulphotoluolsäure 357. 774.
Heaviside, Ol., Differential-Galvanometer 243.
Hecht, O., u. J. Strauss, über das normale Hexylen 387.
Heckel, neue Anästhetica 694.
Heeren, zur Fabrication der Stearinsäure 488.
Heintz, A., Vorlesungsversuch zur Osmose 529. — Zuckerbestimmung der Rüben 727. 825. — Phosphorsäurebestimmung 345. — Ammoniakderivate des Acetons 372. 788.
Helbing, K., Untersuchung eines Benzolvorlaufs 467. — Unters. eines neuen Erdharzes 470.
Hell, C., u. E. Lauber, Einfache Bildungsweise der Crotonsäure 356.
— u. E. Medinger, Säuren i. Rohpetroleum 674.
— u. A. Wittekind, Synthese der Tetramethylbernsteinsäure 297.
Helmhacker, R., Studien über die Bildung von Steinsalz 539. 556. 570.
Helmholtz, die galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten 88. — Leistungsfähigkeit der Mikroskope 65. 243.
Hemilian, V., Constitution der isomeren Crotonsäuren 294. 804. — Synthese des Triphenylmethans u. d. Methylphenyl-Diphenylmethans 675.
Henninger, Reductionen der mehratomigen Alkohole durch Ameisensäure 310. — Darstellung des Glykoldiformins 356.
— s. Le Bel 625.
Henry, L., Diallylderivate 229. 435. — Die Chlorhydrine oder basischen Chlorüre der polyatomigen Alkohole 245. — Additionsproducte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbindungen 323. 658. — Additionsproducte der unterbromigen Säure mit den Allylverbindgn. 418. — Chlorobrompropionsäure 418. — Propargyl 419. — Alkoholderivate des Chlorals 419. — Lactid 419. — Acetylenhaltige Kohlenwasserstoffe 435. — Schwefelcyankohlensäure u. Derivate 436. — Acroleïndibromid 658.
Hepp, E., Verbindung von Monochloraldehyd m. Benzol 147. — Crotonchloral u. Benzol; Monochloraldehyd mit aromat. Kohlenwasserstoffen 773.
— s. G. Goldschmiedt 214.
Heppner, Beschreibung d. Haller Salzberges 72.
Heraeus, W., Darst. v. Ferrum reductum 164.
Hergt, O., Einw. von conc. Chlorwasserstoffsäure auf Citronensäure 246.
Hermann, W. D., Darstellung von Phosphorkrystallen, 8.
Herwig, H., die in elektrischen Leitern enthalt. Anzahl von Aethermolekülen 81. — Natur der Elektricität 113. — Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers 273. — Leitungsfähigkeit des Quecksilberdampfes für galvan. Ströme

370. — Eisen- u. Stahlstäbe im galvanischen Strome 754.
Hess, Fil., Unters. des Sprengöles 727.
—— J. J., neues Klebmittel 471.
Hesse, O., Santoninsäure 54. — Opiumbasen 263. — Calisaya u. Cinchinin 808.
Heubach, H., Einw. des Chinins auf das Nervensystem 630.
Heumann, K., Darstellungsweise des Kupferchlorürs 402. — Veränderung des Zinnobers durch das Licht 418. — Entschwefelung des Zinnobers 418. — Bildung u. Zerlegung von Schwefelmetallen 530. — Verbindungen des Quecksilbers u. d. Kupfers 642. 755. — Verbindungen des Schwefelquecksilbers 755. — Verschlechterung d. Farbe d. Zinnobers 820.
Hilger, A., quantitative Bestimmungen des Jods im Urin 73. — Abnorme Harnbestandtheile nach Genuss der Spargelsprösslinge 299. — Best. von Jod im Harn 302. — Löslichkeit v. Tellur u. Selen in Schwefelsäure 307. — Amylnitrit 424. — Oelsaures Quecksilber 425. — Analyse eines Leuchtgases aus Paraffinöl 440. — Nachweis der selenigen u. tellurigen Säure 536. — Nachweis der Verbindungen v. Phosphorsäure u. Oxals. mit Calcium, Magnesium etc. 601. — Reifungsprocess d. Weintrauben 775.
Hill, D., Sodaprocess 630.
Hiller, Arn., Veränderungen der rothen Blutkörperchen durch Sepsis und septische Infection 406. — Antheil der Bakterien am Fäulnissprocesse, insbes. der Harnfäulniss 745.
Hinman, C. W., Apparate zur Gasanalyse 695.
Hintze, C., Naphtalinderivate 260. — Verbindungen von Aldehyden mit aromat. Kohlenwasserstoffen 533. — Zusammensetzung des Leadhillits 553.
Hirn, G. A., Flamme brennender Körper und die Temperatur der Sonne 17.
Hirne, s. Dujardin-Beaumetz 215.
Hirsch, B., Destillation von Essigsäure 166.
Hirschberg, A., giftiges Vanille-Eis 775.
Hittorf, W., Elektricitätsleitung der Gase 242.
Hlasiwetz, H., Oroselon 375. — Phloroglucinanhydrid 758.
—— s. H. Weidel 357. 549.
—— u. J. Habermann, Gentianin 375. 568.
—— u. H. Weidel, Peucedanin u. Oroselon 772.
Hock M., Verfälschungen der Orseille 575.
Hodek, G., Kalkofen mit Gasfeuerung u. Absaugung der Kohlensäure 776.
Höglund, O. M., s. P. T. Cleve 212.
Höne, J., Gallensäure im physiolog. Harn 822.
Hoff, B., Kaolin als Klärmittel für Wein 555.
Hoff, J. van 't, Cyanessigsäure 755.
Hoffmann, E., Ferrum oxydatum saccharatum solubile, Eisenzucker, Eisenglycerin 679.
—— H., Neues über Fermentpilze 379.
Hofmann, A. W., Zur Geschichte d. Cörulignons 263. — Flüssiger Phosphorwasserstoff 338. — Oxydirende Wirkung der Kohle 338. — Synthese des ätherischen Oeles des Löffelkrautes 340. — Crotonylsenföl 340. — Methylanilin 343. — Synthese aromatischer Monamine 343. — Oxydation von Leukanilin durch Kohle 343. — Das ätherische Oel der Kapuzinerkresse 343. — Das ätherische Oel d Brunnenkresse 343. — Dichtigkeitsmaximum d. Wassers 353. — Umkehrung d. Leidenfrost'schen Versuches 353. — Natriumpresse zur Herstellung von Natriumdrath 355. — Naphtalinroth 357. — Entschwefelung des Phenylsenföles 468. 598. — Diphenylguanidin 549. — Vanillin 652. — Das ätherische Oel von Lepidium sativum 676.
Hofmeister, Fr., Uramidocapronsäure 38. — Pepton 38.
—— V., Fütterungsversuche mit Fleischmehl bei Schweinen 266.
Hollefreund, H., Univrs.-Maischverzuckerungs- u. Kühlapparat f. Spiritusfabriken 665. 139.
Holst, N. O., Doppelcyanür des Platins 786.
Hols, A. B., Stabmagnetismus 258.
Homeyer, J., s. A. Faust 180. 756. 759.
Hoppe-Seyler, F., Darstellung von Harnfarbstoff aus Blutfarbstoff 647.
—— s. E. Baumann 264.
Horsley, J., Milch als Nahrungsmittel 569.
Horvath, A., Filtriren bei höheren Temperaturen 81.
Hosäus, A., Analyse der Carlsquelle zu Bad Helmstedt 40.
Houzeau, A., volumetrische Bestimmung des Arsens u. Antimons 302.
How, H., Analyse zweier Kohlensorten vom Cap Breton 360.
Howard, D., Cinchonaalkaloide 321. — Optische Eigenschaften einiger Modificationen der Cinchonaalkaloide 367.
Hübener, Th., Transpiration v. Salzlösungen 65. — Krystallisirte Kieselsäure 122.
Hübner, H., Verhalten von Nitrophenol gegen Brom u. Chlor 659.
—— s. Richter 150.
—— u. Busch, Jodnitrophenol 325.
—— u. W. Rogers, Chlornitrosalicylsäure 326.
—— u. C. Stöver, isomere Benzonitranilide 327.
—— u. J. Wiesinger, Toluylendiaminsulphosäure 326.
Hüfner, G., ungeformte Fermente 549. — Katalytische Wirkgn. 568. — Glykocholsäure 728.
—— s. A. Zeller 740.
Hugh, M. Mac, dinitrirtes Benzanilid 677.
Hupfeld, W., Bessemer- u. Martin-Stahl-Fabrication in Deutschland 151. — Fortschritte d. Roheisenerzeugung 555.
Huppert, H., Geschichte d. Uramidosäuren 37.
Husemann, Aug., Beitrag z. Trinkwasseranalyse 170.
Hvoslef, H., Santonsäure 367.
Jackson, C. L., Selenverbindungen 673.
Jacobi, M. v., Anwendung secundärer oder Polarisationsbatterien auf elektromagnetische Motoren 17. 113.
Jacobsen, Osc., Condensation höherer Ketone 788.
—— K., wasserdichtes Seidenpapier 288.
Jacquemin, E., Verhalten der Eisensalze zu Pyrogallussäure 27. 326. 417. — Analyt. u. toxikol. Untersuchungen über die Phenylsäure 266. 485. — Directe Verbindung der Chromsäure mit Wolle u. Seide etc. 652.

Jäger, E., Verbindung v. Chloral m. Thymol 676.
Jaffé, physiologische Wirkung des salpetersauren Diazobenzols 437.
Jahn, E. V., Darst. d. Vitriolöles 648.
Jamin, J., Magnetisirung d. Stahles 33. — Vertheilung des Magnetismus im weichen Eisen 209.
Jani, W., s. Abesser 11.
Jannasch, P., Darst. u. Unters. von krystallisirtem Xylol 84. — Oxydation d. Orthotoluylsäure mit Chromsäure 262. — Neue Darstellungsweise d. Durols 404.
— u. A. Dieckmann, Parabromtoluylsäure aus krystallisirendem Bromxylol 85.
Jannettaz, E., zweifach-schwefels. Kali z. Unterscheidung natürlicher Mineralien 300. — Natürliche wasserhaltige Kieselsäure 318.
Janovsky, J. V., Analyse zweier grönländischer Mineralien 8. 215.
Janoyer, Erzeugung des Bessemer-Roheisens u. seine Umwandlg. in Stahl 199. 555. — franz. Bessemer-Apparat 346.
— Rochussen und Daelen, Construction von Bessemer Apparaten 155.
Jassoy, L. W., Nachweis von Morphin neben Chinin 439.
Jean, F., Bestimmung der Phosphorsäure 375. — Zersetzung des wolframs. u. molybdäns. Natrons durch Salmiak 387.
Jeanmaire, P., Einw. von Alkalien auf Baumwolle u. Flachs 207.
Jegel, B., Darst. von Fuchsin 827.
Jehn, C., Fällung von Thonerde mittels Borax 402. — Färbung des Chloralhydrates durch Pfeffermünzöl 705.
Jenny, S., Türkischrothfärberei 347.
Jenssen, Fr., Derivate d. Paranitrotoluolsulphosäure 262.
Jerofejew, krystallogr. Untersuchgn. des cymolschwefelsauren Kalkes 85.
Ilges, R., neuer deutscher Maischbrennapparat mit ununterbrochenem Betriebe 107.
Jörgensen, s. Hagemann 679.
Johnson, W. H., Einw. von nascirendem Wasserstoffe auf Eisen 564.
— G. S., Albuminverbindungen 568. 629.
— S. W. u. G. W. Hawes, Elementaranalyse mittels chroms. Kali 439.
— Matthey u. Co., über Platinfabrikate u. bes. üb. eine Legirung v. Platin u. Iridium 176.
Jolin, S., Cerverbindungen 513.
Jolly, L., s. C. Paquelin 759.
— Ph., Ausdehnungs-Coëfficienten einiger Gase 241.
Jordan, Schweissen des Eisens 671.
Joubert, Phosphorescenz des Phosphors, Schwefels und Arsens 497.
Joule, Modification der Quecksilberpumpe 289.
Irby, J. R. M., Best. der Temperatur zur vollständigen Umwandlung von oxals. Kalk in kohlens. Kalk 361. — Einfluss d. Kohlenstoffgehaltes eines Eisendrahtes bei der Titerstellung der Chamäleonlösung 662.
Jugler, D., Porcellan- u. Majolikafabrik Ginori zu Doccia bei Florenz 86.
Juncker, G., s. E. Richters 98. 396.
Jungfleisch, Mutterlaugen von der Weinsäure-Fabrication 295.
— s. Berthelot 268.
Junghann, G., Entwickelung u. Gruppirung der Krystallzonen 520.
Ivor, s. Mac Ivor.
Kade, R., Spaltung der Dibenzyldisulphonsäure 280.
Kämmerer, H., Auffindung des Bors als Fluorbor 184. — Qualitative chem. Wasseruntersuchung 185. 235. 283. — Phosphorsaures Chromoxyd 185. — Trennung des Bariums v. Strontium und Calcium 186. — Trennung v. Jodsäure u. Ueberjodsäure 197. — Vorlesungsversuch mit Kallum 274. — Arzneiliche Wirkungsweise des Jodkaliums u. des Sublimates 588. 679.
Kalischer, S., japanesische Legirungen 658.
Kallen, J., Helenin u. Alantcampher 215.
Kalvoda, L., Analyse e. falsch. Geldmünze 99.
— L., s. Aug. Vogel 104.
Kammerer, Joh., Füllofen z. Zimmerheizung 346.
Karsten, G., wissenschaftliche Untersuchung d. Ostsee und Nordsee 242.
Kayser u. Erlenmeyer, Einw. von schwefligs. Natron auf Allylalkohol 581.
Kasetl, G., Erzeugung von schmiedbarem Eisen u. Stahl 827.
Keiser u. Schmidt, Braunstein-Element f. Haustelegraphenbetrieb 386.
Kekulé, Aug., Orthokresol 586.
Keller, Ph., Meteorsteinfall von Orvinio am 2. Aug. 1872 8.
Kenngott, A., Verhalten einiger Bole 182.
Kern, Apparat zum Verdichten der Gase 754. — Darstellung von Kalium 164. — Einw. von Chloroform auf Jodoform 166.
Kerpely, A., die rotirenden Puddelöfen v. Sellers u. Ehrenwerth 86. — Schmiedeeisen- u. Stahlerzeugung direct aus Eisensteinen 711.
Kessel, F., Aethyl-Methyl-Carbinoläther 296.
Kessler, F., das einf. euthyopt. Spectroskop 370.
— s. Faure 379.
Ketteler, Ed., spec. Gewicht der sog. anomalen Dispersion 209.
Kick, Aetzen von Eisen u. Stahl 672. 688.
Kielmeyer, A., Colorie der Wolle u. Baumwolle 216. 236. 347.
Kiesow, J., s. J. König, — u. B. Aronheim 266.
Kingzett, C. T., Ozon ein Mitwirker in der Oxydation ätherischer Oele 341. 566.
Kirpitschew, s. Mendelejew 337.
Klein, H., Anzahl der Bilder bei zwei gegeneinander geneigten Planspiegeln 738.
Klemm, H., künstlicher Babingtonit 215. — Ueber Topase 216.
Klimenko, E., Einw. des Silberoxydes auf den dichlorpropions. Aether 755.
Klusemann, O., Phenylenoxaminsäure 676.
Knie, A., s. R. Böhm 630.
Knoblauch, H., Reflexion der Wärme- u. Lichtstrahlen 225.
Knochenhauer, K. W., Nebenstrom 609.
Knösel, Th., Jodthalliumverbindungen 355. 532.
Knop, W., Analysen vom Nilabsatze 301. — Analysen der Ackererden 303. 377.

Kobell, Fr. v., Tschermakit 103.
Koch, L., Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile 5.
Kömer, W., Isomerie der aromat. Verbindungen mit 6 Kohlenstoffen 789.
König, J., Bestimmung der Cellulose 27.
—— J. Kiesow u. B. Aronheim, Constitution der Pflanzenfette 266.
Koenigs, W., Einw. von Phosphorsuperchlorid auf Aethylendisulphosäure 673.
Köthe, G., Plessy's Chromgrün 738.
Kohlrausch, E., Variationsbarometer 81.
—— F., Wirkung der Polarisation auf alternirende Ströme 225.
Kohn, J., monometrische Flammen 305.
Koksch arow, N., Aragonit-, Kupferkies- und Skoroditkrystalle 742.
Kolb, J., das spec. Gewicht der wässerigen Schwefelsäure 66. — Säuregehalte d. wässerigen Schwefelsäure von verschiedenem spec. Gew. 274. — Bildung des Calciumsuperphosphates 292.
Kolbe, H., Darstellung d. Salicylsäure a. Phenol u. Kohlensäure 4. — Darstellung v. Propionsäure 19. — Paraoxybenzoësäure 262. — Darstellungsmethode u. Eigenschaften d. Salicylsäure 617. 632. — Darstellung des Glykols 740. — Chem. Rückblick auf das J. 1873; zur Erinnerung an J. v. Liebig; zur Erinnerung anLudw. Glutz 770.
Koosen, J. H., Eigenthümlichkeiten der galvanischen Polarisation 225.
Kopfer, F., Einw. von Mineralsäuren auf Chlorkalk 402.
Kopp, E., die Anilinfarben auf der Wiener Ausstellung 28.
Koppe, der absolute Nullpunkt der Wärme 401.
Koppmayer, M., A. Brunner's colorimetrische Probe auf Mangangehalt des Stahles, Eisens u. der Erze 138.
Kormann, W., s. R. Sachsse 392.
Kottal, s. Lieben 51.
Kowles, F. C., Beziehungen zw. dem Gewichte, Volumen u. spec. Gewichte der Elemente u. denen der Verbindungen 770.
Kraemer, G., Oxydationsproducte des Isobutylalkohols 278.
Krafft, F., Thiobenzol u. Thioanilin 311. 676.
Kramers, J. G., Monochlorphenol u. Monosulphosäuren dess. 629.
Krass, M., u. H. Landois, Schrilltöne u. deren Anwendung auf die Lautäusserungen der Insecten 114.
Kratschmer, s. Nowak 27.
Krause, G., Untersuchung der Runkelrübe auf Traubenzucker 105. — Best. des Kaliums als Kaliumplatinchlorid 792. —Neues Mineral 808.
—— O., Kohlenoxyd im Tabakrauche 775.
Krell, G., Ermittelung d. Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeiste 73.
Kretzschmar, P. u. F. Salomon, Einw. von Chloriden auf Amide 340.
Kreusler, U., Best. d. Stickstoffgehaltes der Albuminate 10. 186.
Kriechbaumer, Methyläther z. Eisfabrication 755.
—— s. E. Erlemeyer 404.
Krönig, Conservirung von Fleisch, Fetten und Fischen 768.
Krone, H., neues Trockenverfahren 349.
Kruis, R., Bildung des Anilinschwarz mittels Metallsalzen 409.
Kühn, J., Entwickelungsformen des Getreidebrandes u. die Art des Eindringens der Keimfäden in die Nährpflanze 130.
Künzel, C., Einfluss eines Chlorgehaltes auf die Eigenschaften gewisser Metalle 87. — Verarbeitung von Weissblechabfällen 155.
Küstel, Patera's Quecksilberofen 199.
Kuhlmann, C. F., Wirkung d. schwefligen Säure auf das Stickoxyd u. Anwendung des Stickoxydes zur Regeneration des Mangansuperoxydes aus den Manganlaugen 94.
Kullhem, H. A., Isononylamid u. Isononyls. 626.
Kundt, A., Schwingungen der rechtwinkeligen, insbes. der quadratischen Luftplatten 65. — Dispersion u. Absorption des Lichtes 242. — Temporärer Dichroismus 258.
—— u. O. Lehmann, longitudinale Schwingungen u. Klangfiguren in cylindrischen Flüssigkeitssäulen 769.
Kupelwieser, die Fortschritte in der Eisenhüttenindustrie 32.
Kupffer, A., s. F. Beilstein 85.
Kurbatow, A., Calmusöl 167. — Propionsulphosäure 532. — Aethylsulphonsäureäther 532. — Aetherische Oele 533.
—— s. F. Beilstein 342. 404. 756.
Kurtz, C. M., Alaunfabrication in Montioni 199. — die Soffionen Toscana's 521.
Kurz, A., Best. d. spec. Wärme der Luft 273.
Ladenburg, A., aromat. Siliciumverbindungen 312. 628. — Constitution des Benzols 468. — Mesitylen 674.
Laffitte, Gummi zum Appretiren 236.
Lagermark, H., isomere Jodbromäthylene 165. 547.
Lagrange, Fr., Maassanalytische Best. d. Kupfers 695.
—— P., Anwendung des phosphors. Ammoniaks u. d. Barythydrates zur Reinig. d. Zuckers 88.
Lailler, A., ammoniakalische Gährung d. Harnes 215.
Lalande, F. de, Synthese des Purpurins 660.
Lambert, F., s. Wright 375. 566.
Lamont, R., Entstehung u. Eigensch. d. Ozon 244.
Land, Bestimmung d. Schwefelwasserstoffes 25.
Landois, H. s., M. Krass 114.
Landolt, das moleculare Drehungsvermögen der Weinsäure u. ihrer Salze 49. — Vorlesungsversuche über umgekehrte Flammen 641.
Landrin, Ed., Erhärtung des Gypses 648.
—— s. P. P. Dehérain 487.
Lang, V. v., Abhängigkeit d. Brechungsquotienten von der Luft 305. — Glycerinkrystalle 740.
Langbein, G., Gewinnung des Natron- od. Chilisalpeters. 55. — Jodkalium u. Kupferjodür 386.
Langethal, E., Species u. Heimath der echten Rhabarber 282.
Lasarenko, Ceten 259.
Laskovsky, N., chem. Vorgänge bei d. Keimung der Kürbissamen 646.

Laspeyres, H., künstliche Antimonkrystalle 338. — Thermostaten 497.
Lasserre, das Puddeln im Danksofen 153.
Lasswitz, K., Tropfen an festen Körpern 65.
Latschinoff, P., s. N. Sokoloff 755.
Lauber, E. s. C. Heil 356.
Laurent, neues Saccharometer 210.
— s. Farre 355.
Laval, C. G. de, Wolfram u. dessen Chlorverbindungen 496.
Lea, C., Einfluss der Farbe des Lichtes auf die reducirende Wirkung dess. 321. — Verbindung v. Chlorsilber m. Quecksilberjodid 322. — Einw. v. Licht auf Bromsilber 417. — Löslichkeit gewisser Silbersalze in citronens. Natron enthaltenden Flüssigkeiten 417. — Verbessertes Trockenverfahren 631.
Le Bel, Darstellung von activem Amylalkohol 564. — Atomformeln der organ. Körper und Rotationsvermögen ihrer Lösungen 785.
— u. A. Henninger, Apparate zur fractionirten Destillation 625. 689.
Lecco, M. T., ein dem Magdalaroth analoger Farbstoff 677.
Lechartier, s. Duclaux 555.
— u. F. Bellamy, Gährung der Früchte 758.
Le Chatelier, H., Dialyse des Natriumsilicoaluminates 308.
Ledieu, A., über die Atomenwärme 210.
Ledoux, s. R. Biedermann 805.
Lee, J., Darstellung von Holzstoff auf chem. Wege 155.
Leeds, Alb. R., volumetrische Bestimmung des Chlors der Silberlösung 345. — Dissociation einiger Verbindungen bei niedriger Temperatur 354. 625. — Reinigung des Quecksilbers 721.
Lefort, J., Rolle des Phosphors u. d. Phosphate bei der Fäulniss 500. — Prüfung von Blutflecken 668.
Lehmann, Ed., Amygdalin in den Kernen verschiedener Früchte 328. 405.
— O., s. A. Kundt 769.
Lehnebach, A., Bestimmung des Emissionsvermögens schwarzer Körper 258.
Leithner, Ant., grösstmögliche Verwerthung von Kupferkiesen 87.
Lemström, S., elektrische Entladung in dem Nordlichte 609.
Le Neve Foster, P., Schwarzkohle in der Maremna Toscana's 742.
Lermontoff, J., Sulphocyanmethylen 673. — Verhalten des Methylenjodids gegen Aethylamin, Triäthylamin u. Anilin 673.
Lescoeur, H., saure Salze 306.
Lettenmayer, Th. u. C. Liebermann, eigenthümliches Vorkommen der Huminsäure 324.
Letts, E. A., s. Cr. Brown 391.
Leube, G., Beitrag zur Desinfectionsfrage 694.
Leuchs, G., Färberei indigblauer Küpenwaare 736. 751.
Ley, N., optische Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe 97.
— u. Popoff, Oxydation der Oxysäuren der Fettsäurenreihe 403. 787.
L'Hôte, L., s. G. Bergeron 487.
Lieben, Ad., Synthese von Alkoholen mittels Dichloräthers 547.
— u. Kottal, Capronsäure aus roher Gährungsbuttersäure 51.
Liebermann, C., Salpetrige Säure auf Phenole 279. — Synthese der Anthrachinonsulphosäure 468. — Farbstoffe aus Phenolen 503. — Farbstoffe aus aromatischen Oxyverbindungen u. salpetriger Säure 660. — Xylindein 677.
— s. Th. Lettenmayer 324.
— u. Dittler, isomere Nitroacetnaphtalide 230.
Liesegang, P. E., Lampertypie 631.
Limpricht, H., ein neues Nitrotoluidin 375. — Amidosulphosäuren 758.
— s. M. Hayduck 357.
— s. Mundelius 757. — s. Schäfer 757.
— u. Berndsen, Amidosulphobenzolsäure 757.
— u. F. Lorenz, Metatoluidin 326. 468.
— u. Pagel, Orthotoluidinsulphosäure 758.
— u. v. Pechmann, Metasulphotoluolsäure und Disulphotoluolsäure 405.
Lincke, Em., Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolparasulphosäure 35.
Linnemann, E., Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Akrylsäure 180. 213. 323 532. — Die beim Zusammentreffen v. Aceton, Brom und Silberoxyd entstehenden flüchtigen Fettsäuren 388.
Lintner, zum Pasteurisiren des Bieres 200.
Lipold, M. F., Quecksilbererz-Vorkommen in Kärnten u. Krain 616.
Lippmann's kleiner Motor 385.
Lippmann, E., Aethenyldiphenyldiamin 357. — Aethyldiacetsäure 391.
Lissajous, gleichzeit. Entzündung vieler Flammen 721.
List, K., Ammoniakverfahren d. Sodafabrication 502. — Erklärung in Bezug der Vollständigkeit des Gmelin'schen Handbuches 563.
Ljubavin, N., Einw. von Ammoniak auf Valeraldehyd 446.
Liversidge, A., ein neues Mineral aus Neu-Caledonien 588.
Locher, J., s. V. Meyer 390. 449. 670.
Lockwood u. Everett, Apparat zum Talg-Ausschmelzen 742.
Lockyer, die auf der Sonne vorkommenden Elemente 33.
Lockyer u. Roberts, quantitative Analyse gewisser Metalllegirungen durch d. Spectroskop 362.
Lösecke, v., Ozonbeobachtungen 786.
Lössner, L., Einw. v. Benzoylchlorid auf Rhodankalium 724.
Loew, O., Wheelerit 588.
Löwe, Jul., Untersuchung des chroms. Bleioxydes auf eine Beimischung von schwefels. Bleioxyde 27. — Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure 44. — Darstellung des Wasserstoffgases 163. — Darstellung des Sauerstoffgases 163. — Zur Analyse d. Bleiglanzes 169. — Catechusäure u. Catechugerbsäure 587.
Lohse, O., Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle 113.

Loiseau, E. F., Umwandlung d. Anthracitstaubkohle in künstliches Brennmaterial 76.
Lommel, Lichtschein u. Schatten d. Kopfes 209.
Lorenz, F., quantitative Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin 457. — Darstellungsweise u. Verbindgn. des Silbers 660.
—— s. H. Limpricht 326. 468.
Lorin, Oxaline 21. — Darstellung des Glykoldiformins 356. — Aetherification des Glykols 625. — Existenz d. Formine u. Aetherification der Ameisensäure 625.
Lossen, W., Identität des Phenylcarbamidols mit dem Diphenylharnstoffe 534.
Lougninine, B., Wärmemenge b. d. Zersetzung der Chloranhydride einiger fetten Säuren mit Wasser u. Kalilösung 447.
Lucas, R., Prüfung des rohen Anthracens 727.
Luchsinger, B., Glykogenbildung in der Leber 181.
Luck, E., Anthracenbestimmung 105. — Best. des Anthracens 186. 695. — Verbindung von Untersalpetersäure mit phosphors. Magnesia 690.
Ludwig, s. Tschermak 808.
Lübeck, G., Notiz zu den Bessel'schen Pendelversuchen 81.
Lundquist, G., Reflexion des Lichtes 546. 721.
Lunge, Fortschritte in der Sodafabrication 826.
—— G., Best. des Chlors bei Gegenwart von schwefliger Säure 267.
Lussy, R., Tolylendiaminderivate 677.
Macagno, J., Einfluss des Lichtes auf die Vegetation 312. — Volumetrische Bestimmung d. Traubenzuckers 314. — Bestimmung d. Gerbstoffes 315.
Macaluso, D., galvanische Polarisation durch Chlor u. Wasserstoff 385.
Mach, E., stroboskopische Bestimmung d. Tonhöhe 2. — d. Stefan'schen Nebenringe am Newton'schen Farbenglase 113. — Zur Gesch. des Arbeitsbegriffes 401.
Mac Ivor, R. W. E., Antimontribromid 338. — Best. von Thonerde 362. — Antimontrijodid 564. — Arsenfluorid 690. — Schwefeldijodid 721. — Wismuthbromid 723. — Dufrenoysit 776.
Mac Kendrick, s. Dewar 569. 600.
—— u. Dewar, physiol. Wirkung der Chinolin- u. Pyridinbasen 745.
Märker, M., s. Abesser 11. 41.
—— s. E. Schulze 648.
Mager, E., s. R. Fittig 674.
Magnier, S., Bestimmung des Harnstoffs durch unterbromigs. Natron 346. — Einw. v. Brom auf Harnsäure, Iso-Alloxanate u. Murexid 581.
Maisch, J. M., Mercuräthylchlorid 246.
Mallet, R., Ausdehnung verschiedener Körper beim Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den festen 577.
Maly, R., Identität d. Choletelins u. Urobilins 70. — Alkalisirung des Harnes von Hunden 329. — Gallenfarbstoffe 535. — die Quelle der Magensaftsäure 668.
—— u. Jul. Donath, zur Chemie d. Knochen 121.
Marchand, E., über d. mineralogischen Zustand der Kieselsäure 300.
Margueritte, Reinigung von Zuckersäften 200.
Marié-Davy, H., Bestimmung des Kalkes in meteorischen Wässern 314.
Marignac, C., Löslichkeit des schwefels. Kalkes 18. 275. — Gleichzeitige Diffusion mehrerer Salze 386. 449. 625.
Marimnas, de las, Quecksilberluftpumpe 689.
Markownikoff, W., die dritte isomere Pyroweinsäure 148. — Oxydationsproducte d. Dichlorhydrins 165.
Martenson, J., Lackmusextract 406.
Martin, E., Best. d. wahren einfach. Körper 386.
Martini, H., Salzen od. Nichtsalzen d. Butter 79.
Mascart, Refraction der Gase 753. — Brechung des zusammengedrückten Wassers 753.
Maschke, O., Wiedergewinnung der Molybdänsäure 196. — Blaue Molybdänsäurelösung als Reagens 197. — Erkennung d. Molybdänsäure 198. — Hämatoxylin 807.
Maskelyne u. Flight, Caledonit u. Lanarkit 282.
Massalski, Chlorobrompropionsäure 418.
Mategcek, Ed., Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk 755.
Mathias, C., s. A. Michaelis 448. 644.
Matbieu, E. u. V Urbain, Rolle der Gase bei der Coagulation des Blutes 661.
Matthey, s. Johnson 176.
Maudet, chem. Zusammensetzung gewisser Parenchyme der Pflanzen 121.
Maumené, E. J., Zusammensetzung des übermangans. Kalis 564. — Best. der Metalle od. der Oxyde 569. — Best. des Gerbstoffes in den Weinen 569. — Studien über den Zucker 587. — Entwicklung rother Dämpfe bei dem Einkochen der Zuckersäfte 648.
Maxwell, J. Cl., über Moleküle 241. — Doppelbrechung in einer bewegten Flüssigkeit 321.
Maxwell-Lyte, F., Bestimmung von Kali und Natron als schwefels. Salze 345.
Mayençon und Bergeret, Einwirkung weicher Wässer auf Blei 213. 215. 235. — Absorption und Ausscheidung des Arsens durch den Organismus 535. — Best. des Arsens in organ. und unorgan. Substanzen 536.
Mayer, Ad., Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile 5. — Saccharomyces cerevisiae u. d. freie Sauerstoff 359.
—— E. L. u. C. R. A. Wright, Oxydations- und Zersetzungsproducte d. Morphinderivate 328.
Mayet, Prüfung von Blutflecken 663.
Mazzara, G., s. E. Paterno 262. 368.
Mebus, A., Analyse von Gemengen von Mono- und Dicarbonaten der Alkalien 554.
Medinger, E., s. C. Heil 674.
Meer, Edm. ter., Verbindungen von Phenol mit Aldehyden 676.
Méhu, C., Wismuth, seine Legirungen mit den Alkalimetallen u. seine Reinigung 164.
Meidinger, H., die Galvanoplastik auf d. Wiener Ausstellung 680.
Meilly, Fr., über Aconsäure 295.
Melde, F., Wellenapparat 209.
Meldola, R. u. D. Tommasi, Phenyltrichloracetamid 280. — Einw. von Trichloracetylchlorid auf Harnstoff 296. — Einw. von Trichloracetylchlorür auf Anilin 357.

Mellies, Prüfung der Rothweine auf Farbstoffe 825.
Melsens, die gefrorenen alkalischen Getränke 25. — Verdichtung von Gasen und Flüssigkeiten durch Holzkohle 575.
Mendelejew, D., Zweckmässigkeit der Annahme des metrischen Systems der Temperaturmessung für wissenschaftl. Unters. 258. — Zerspringen von Glasröhren 258. — Natur der Elemente 258. — Verbesserte Quecksilberluftpumpe 301. — Dichtigkeitsveränderungen verdünnter Gase 769. — Allgemeine Formel für Gase 785.
— u. Kirpitschew, die Zusammendrückbarkeit der Luft 337.
Mène, Ch., Analysen von Bier u. Malz 520. — Analysen franz. u. span. Weine 537. — Analyse verschiedener Rindfleischsorten 630.
Menschutkin, N., Constitution der Parabansäure 230. 420. — Dimethylparabansäure 262. — Oxalurs. Kalium 419. — Best. der Alkalimetalle in den zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren 427.
Mercadante, M., Verhalten der Gerbsäure zu Humus 774.
Merget, A., photochemische Untersuchungen 110. — Thermodiffusion in den Blättern u. die bei der Chlorophyllrespiration daraus hervorgehenden Circularbewegungen 121.
Merklen, L., Milchuntersuchung 378.
Mermet, A., Apparat zur continuirlichen Darstellung von Chlor 497.
— s. B. Delachanal.
Merrick, J. M., Verhalten des Bleies u. Zinnes zu Essigsäure u. Terpentinöl 355.
Merz, V., u. W. Weith, Bromwasserstoff 212. — Verhalten des Phosphors, Arsens, Antimons u. Wismuths zu Chlor u. Brom 212. — Die grüne Flammenfärbung durch Borsäure 212. — Verhalten von Natrium u. Kalium zu Brom u. Chlor 212. — Verhalten des Natriumäthylats beim Erhitzen 213. — Zerfallen d. essigs. Cyaninlösung 213. — Diphenylamin u. Triphenylamin 215.
Meunier, St., Schwefeleisen (Troilit) in den Meteoriten 301.
Meunier-Dollfus, Ch., s. A. Scheurer-Kestner 360.
Meyer, E. v., neue Bildungsweise des Akroleïns aus Aethylen 595. — Unvollkommene Verbrennung von Gasen u. Gasgemischen 815.
— Fr., Wirkungsweise der Knochenkohle 270.
— Osc. E., Hydraulische Untersuchungen 209. — Theorie der elastischen Nachwirkung 258.
Meyer, V., Nitroverbindungen d. Fettreihe 213. 245. — Aethylnitrolsäure 323. — Dibromnitroäthan 755.
— u. L. Dulk, Constitution einiger Chloralverbindungen 278.
— u. J. Locher, Constitution der Nitrolsäuren 390. — Nitrolsäuren und ihre Isomeren 449. — Neue Bildungsweise der Aethylnitrolsäure 673.
— u. W. Michler, Ester der Mercaptane 756.
— u. E. Nölting, aromat. Sulphosäuren 757.
— u. J. Tscherniak, Substitution bei nitrirten Fettkörpern 402.
Meyer, V., u. C. Wurster, Abkömmlinge d. festen Dibrombenzols 260.
Mialhe, Mayet, Lefort u. Cornil, Prüfung von Blutflecken 663.
Michaelis, A., aromat. Phosphorverbdngn. 231.
— u. C. Mathias, Schwefeloxytetrachlorid 448. — Aromatische Phosphorverbindungen 644.
— u. O. Schumann, Constitution d. Bleikammerkrystalle 657.
— u. G. Wagner, schwefligs. Aethyläther 642.
Michler, W., Azoverbindungen 326.
— s. V. Meyer.
Mielck, B., s. Rud. Fittig.
— W. H., s. Rud. Fittig.
Miescher, F., Protamin 313.
Miller u. Erlenmeyer, Einw. von Styrol und Zimmtalkohol auf saures schwefligs. Natron od. Ammoniak 581.
Millot, A., Unters. über die löslichen Phosphate zu Agriculturzwecken 329. — Phosphate des Eisen- u. Aluminiumoxydes 705.
Misiagiewicz, L., Reinigung der Säfte in der Zuckerfabrication 793.
Mitscherlich, A., Quecksilberventil-Luftpumpe 81. — Verbrennungspunkt 802.
Mixter, Wm. G., Abkömmlinge des Natriumessigäthers 339.
Modrzewski, E., s. N. Gréhant 599.
Moffat-Johnston, J., Best. des Schwefels im Eisen etc. 362.
Mohnike, Sumatra u. seine Erzeugnisse 73.
Mohr, F., Weingeistlampe 33. — Darstellung reinen Traubenzuckers 36. — Zur technisch-chemischen Gasanalyse 41. — Traubenzuckerbestimmung 44. — Reagenspapiere 183. — Behandlung von Lackmus 183. — Jodbestimmung durch Fällung 184. — Ein neues Eisensalz 196. — Theorie der Dissociation oder Thermolyse 354. — Ermittelung freier Mineralsäuren 426. — Alkoholgährung 758.
Moissan, H., s. P. P. Dehérain.
Monckhoven, D. van, Ferrotypie 710.
Mondesir, P. de, Dichtigkeitsmaximum des Wassers 1.
Monier, E., Calciumoxalat- u. Ammoniummagnesiumphosphatkrystalle 214.
— F., Härte u. Dichte der reinen Zuckerkohle 212.
Morat, s. Dastre 791.
Morawski, Th., chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure 532.
Morin, Erhaltung einer nahezu constanten Temperatur; Mässigung der Temperatur bewohnter Räume 1. — Bronzen aus China u. Japan 292.
— s. H. Sainte-Claire Deville 609.
Moritz, J., Zur Gährungsfrage 265. 328.
Morse, H., Benzoylamidophenole 757.
Morton, E. H., Zustand des Siliciums im Roheisen 291.
— u. H. C. Bolton, Fluorescenz- u. Absorptionsspectra der Uransalze 242.
Moss u. Erlenmeyer, Einw. von schwefligsauren Salzen auf Methylchloracetol 581.
Mousson, A., Dispersionsapparat 321.
Moutier, J., über d. v. einem Körper unter verschied. Zuständen ausgegebenen Dämpfe 273.

Müller, A., Thalbildung durch Gletscher 721. — Rollsteinrücken 737.
—— F. G., neues Tangenten-Galvanometer und ein Rheochord 2.
—— F. C. G., galvanische Polarisation 289. 370. — Diffusion von Gasen 753.
—— H., s. A. Faust.
—— J., carbolisirte Gaze zu dem Lister'schen Verbande 25. — Eisenhaltiger Leberthran 25. — Beziehungen der Brennweite u. der conjugirten Punkte einer Linse 242. — Brenz-Katechin im Harne eines Kindes 646.
—— s. Ebstein.
—— J. J., Interferenz des Lichtes bei grossen Gangunterschieden 66. — Spec. Wärme der gesättigten Dämpfe 225. — Mechanisches Princip 513.
—— M., Oxypropansulphos. u. Verbindg. d. Akroleïns mit d. sauren schwefligs. Alkalien 213.
Münch, Ketone der Isobuttersäure 643.
Muencke, R., Universalbrenner 274. — Verbrennungsofen 386.
Münde, R., Diisopropylketon u. Methylisopropylketon 772.
Muentz, A., u. Ramspacher, Best. d. Tannins 617.
Muir, M. M. P., Perbromate 274. — Kaurigummi 588. 630.
Mulder, E., Gesetz d. multiplen Drehungen 753.
Mundelius u. H. Limpricht, Methylanilinsulphosäure 757.
Musculus, Reagenspapier für Harnstoff 284. — Ueber lösliche Stärke 392.
Mylius, E., zweckmäss. Bürettenverschluss 150.
Nägeli, W., zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe 809.
Nasse, O., über die Eiweisskörper 196. — Fermente 535.
Nativelle, Darstellung des krystallisirten Digitalins 599.
Nauckhoff, E. G. R., gediegenes Eisen im Basaltgange von Ovifak 448.
Naumann, A., Einfluss der Temperatur auf die Wärmeentwicklung bei chem. Vorgängen 244. — Siedepunkts-Verschiedenheiten metamerer Körper 258. — Einfluss der Stellung d. Sauerstoffs auf den Siedepunkt 259.
Nelson, E., Sebacylsäure 278. 356. — Destillation des ricinols. Natrons 340. — Zersetzung des Ricinusöles 595. 691.
—— u. J. Bayne, Ipomansäure 566. 629.
Nencki, L. v., Verhalten einiger aromatischen Verbindungen im Thierkörper 182.
—— M., Verbindungen des Aldehyds 259. — Guanamin 420. — Sulphoharnstoff-Oxalsäureäther 420.
Nessler, J., das Räuchern von Fleischwaaren u. das Aufbewahren geräucherter Nahrungsmittel 126. — Schädliche Wirkung v. Zinkdächern u. Dampfabzugsröhren von Zink in der Bierbrauerei 187. — Kumysextract 528.
Neubauer, Liebig's Beziehungen zur Thierchemie 770.
Nichols, Best. der spec. Wärme von Gasen und Dämpfen 273.
Nicholson, E., volumetrische Best. der Kohlensäure 569.
Niederstadt, B., Estremadura-Phosphorit 282.
Nietzki, R., chem. Natur des ätherischen Dillöls 312. — Das ätherische Oel der Wurzel von Spiraea ulmaria 375.
Nilson, L. F., die Salze der selenigen Säure 306.
Nobbe, Fr., Keimungsreife d. Fichtensamen 775.
Nobel u. F. A. Abel, über die explosiven Körper 563.
Nöggerath, J., Lichtentwicklgn. beim Schleifen harter Steinarten 66.
Nölting, E., s. Wurster. — s. V. Meyer.
Norblad, J. A., Apparate zur Herstellung constanter Gasströme, u. ein Heber mit const. Ausströmungsgeschwindigkeit 321.
Nordenskiöld, A. E., üb. kosmischen Staub 330. 361. — Die Krystallform des Cerites 330.
Nowak u. Kratschmer, Phosphors. als Reagens auf Alkaloide 27.
Nussbaum, v., Narkose mit Stickstoffoxydulgas 359.
Obermayer, A., Ausbreitungserscheingn. einiger Lösungen von Anilinfarben auf Wasser 257.
Obernetter, J. B., Herstellung positiver Bilder auf Glas durch Einstauben 491.
Oeberg, P. W., über den Eukrit der Radmonsinsel in Upland 367.
Oechsner, W., u. A. Pabst, Einw. v. Ammoniak auf Aceton 294.
Oettingen, Arth. v., Entladngn. einer Leydener Batterie 225.
Oemler u. F. Fuchs, Erträge v. nach Petersen's System angelegten Wiesen 646.
Ogilvie, Th. R., Analysen v. conservirt. Fleisch 569.
Oglialoro, A., Chloral auf Allylalkohol 787. — Brom auf Chloral 787.
—— s. E. Paterno 259. 368.
Oldershausen, Neue Form d. Klinkerfues'schen Gasanzünders 2.
Onimus, Einfl. der Eiweisskörper auf d. elektrocapillar. Erscheingn. 211. — Erzeug. niederer Organismen in keimfreien Flüssigktn. 725.
Oppenheim, A., u. S. Pfaff, zur Kenntniss der Terpene 356. — Quecksilberamide 357. — Einw. d. Chlorof. auf Natriumessigäther 547.
Orlowsky, das Tereben 51.
Osten, A., Abkömmlinge der Diphenyls. 261.
Osterland, C., zur Kenntniss der Malons. 673.
Ostermayer, E., Derivate d. Phenanthrens 659.
Ott, Ad., das Fleischextract auf der Wnr. Weltausstellung 133. — Die condensirte Milch auf der Wiener Weltausstellung 133. — Darst. von künstlichem Alizarin im Grossen 630.
Otto, B., geologisch-bergmännische Reisenotizen aus Russisch Polen 616.
Oudemans, A. C., Podocarpinsäure 85. 436.
Paalzow, A., die elektromotorische Kraft von Flüssigkeiten 258.
Pabst, A., s. W. Oechsner.
Pagel, s. H. Limpricht 758.
Pahl, C. N., pyrophosphors. Sälze 212. 322.
Paijkull, L. R., Verbindungen des Zirkons 212. — Rauit 775.
Papasogli, G., Aldehyd-Derivate des Naphtylamins 280. 384.
Paquelin, C. u. L. Jolly, Hämotosin 759.

Parkes, Erniedrigung der Körperwärme durch Alkoholgenuss 281.
Parodi, L., sicilianische Schwefelindustrie 346.
Pary, J., Best. v. Mangan im Spiegeleisen 303.
Paschutin, V., über d. butters. Gährung 148. — Trennung der Verdauungsfermente 379. — Fäulniss u. Fäulnissorganismen 629.
Pasteur, L., Untersuchungen üb. d. Bier 13. — Ursprung der Hefe 38. 121. — Entwickelung der organischen Fermente 101. — Erzeugung d. Hefe in einer zuckerhaltigen Lösung mineralischer Salze 121. — Umwandlung d. Eisens in Stahl 387.
Patera, Quecksilberofen 199. — Verfahren, das Quecksilber aus den Erzen zu bringen 409.
Paterno, E., Einw. von Schwefels. auf Camphercymol 260. — Identität des Campher- und Terebencymols 356.
— s. G. Pisati. — s. H. Schiff.
— u. M. Fileti, Derivate der Cuminsäure 262. — Benzylphenol 367.
— u. H. Mazzara, Bromphenol 262. — Monochloracetol 368.
— u. A. Oglialoro, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloral 259. — Terephtalsäure aus Orthonitrobenzoësäure 368.
— u. P. Spica, Baryt- u. Bleisalze der Sulphosäure aus Terebencymol 260.
Pattinson, J., allmähliche Abnahme der Bleichkraft des Chlorkalkes 408.
Pavesi, A., u. E. Rotondi, Parabuxin 359. — Arbeiten der landw. Versuchsstation in Mailand 360. — Best. d. Gerbstoffes durch Kupferacetat 362. — Kohlenwasserstoff, erhalten durch Glühen von Dolomit 435. — Einwirkg. kohlensäurehaltiger Tagewässer auf granitische Gesteine 438. — Schweflige Säure zur Bereitung von Superphosphaten 439. — Kalkwasser als acidimetrisches Reagens 457. — Magnesiumphosphat 467. — Löslichkeit des Kalkes in Wasser 467.
Pavia, B., Parabuxin 359.
Pawlow, D., Dimethylisobutylcarbinol 403. 625.
Pechmann, H. v., Paramidometasulphotoluols. 789.
— s. H. Limpricht 405.
Peitzsch, B., Einw. von Aethyloxalsäurechlorid auf Schwefelharnstoff 532.
— s. F. Salomon.
Peligot, Eug., Krystallisation des Glases 212. 497. — Die zum Prägen der Goldmünzen verwendeten Legirungen 555.
Pellet, H., Einw. von reinem Wasserstoff auf salpeters. Silber 338.
Pelouze, E., u. P. Audouin, Condensation von in Gasen enthaltenen Dämpfen 88.
Percy, J. u. Wagner, Fabrication d. Mennige 55.
Perkin, W. H., Anthrapurpurin 263. — Einw. von Brom auf Alizarin 392.
Pernolet, A., Aufbereitung u. Vercoakung der Steinkohle 76.
Perret, Diastase 569.
Personne, Sulphosäuren des Pyrogallols 21. — Conservirung thierischer Stoffe durch Chloral 25. — Chloral u. seine Verbindung mit den Eiweisskörpern; fäulnisswidrige Eigschftn. d. Chlorals 215. — Aufbewahrung d. Chloralhydrates 339. — Chloralid 498.
Peschechonow, Einfluss des Thymols auf einige thierische Fermente 38.
Petersen, Th., Constitution der Benzolkörper 260. — Zur Kenntniss der triklinen Feldspathe 406.
Petersson, O., über d. selens. Alaunarten u. üb. d. quantit. Best. d. Selensäure 42. 212. — Molecularvolumina einiger Reihen v. isomorphen Salzen 354.
Petrieff, W., Dibrom- u. Dioxymalonsäuren 311.
Petruschewski, Th., Best. der Pole an Magneten 513.
Pettenkofer, v., Ozonbestimmung der Luft 823.
— u. C. Voit, Zersetzungsvorgänge im Thierkörper 281.
Pfaff, S., s. A. Oppenheim.
— E., Bewegung und Wirkung der Gletscher 305.
Pfaundler, L., Einfluss der Temperatur auf die chem. Wärmetönung 244. — Der Kampf um's Dasein unter den Molekülen 248.
Pfeffer, W., Beziehung des Lichtes zur Regeneration von Eiweissstoffen 167.
Pfeiffer, O., s. H. Weiske.
Pfl., F., Filtration von Schwefel suspendirt enthaltenden Flüssigkeiten 457.
Pfund, P., Theorie und Praxis der Schnellessigfabrication 201. 236.
Philippi, O., u. B. Tollens, α-Dibrompropions. u. α-Monobromakrylsäure, u. Ueberführung d. α-Dibrompropionsäure in β-Säure 322.
Phillips, Fr. C., Ueberführung der schwefels. Alkalien in Chlormetalle 601.
— S. E., Anilinfarben 691.
Phipson, T. L., Bestimmung des Thalliums 235. — Vorkommen des Thalliums 266. — Gegenwart v. metallischem Silber in Bleiglanz 266. — Schwefelcyanammonium und Schwefelcyan 337. — Chem. Wirkung d. Sonnenlichtes 593. — Chrysenin 616. — Eisensesquisulphid 641. — Nachweis von Cyan in Brom 662.
Piccard, J., Constitution des Chrysins und des Tektochrysins 534.
Pick, Rob., Amylnitrit 102. 406.
Pickering. E., geometrische Lösung einiger elektrischer Probleme 609.
Pierlot, Chlorblei-Batterie 66.
Pierre, Is., Einw. von destillirtem Wasser auf Blei 371.
— u. Ed. Puchot, Schwefelsäure-Dihydrat 291.
Piesse, O. H., Best. von Silicium, Kohlenstoff, Mangan, Aluminium und Calcium in Roheisen 267. — Löslichkeit von Chlorblei in Glycerin 338.
Pike, W. H., s. H. E. Armstrong.
Pinner, A., Zersetzung des Dichlorallylens zu Akrylsäure 213. — Milchsäure der Allylreihe 279. — Reduction der Trichlorangelactinsäure 356.
Pirckhey, Gewinnung des Schwefels aus seinen Erzen 630.
Pisani, Turnerit u. Monazit 313.
Pisati, G., Ausdehnungscoefficient d. geschmolzenen Schwefels 306.

Pisati, G., u. E. Paterno, spec. Gew. verschied. Cymole, des Cumols und des Benzols 260.
Pissis, A., Beziehungen zwischen d. specifischen Wärmen u. den Atomgewichten einfacher u. zusammengesetzter Körper 210.
Planta, A. v., s. Erlenmeyer.
Plascuda, H, α- u. β-Benzoylbenzoësäure 566.
— u. Th. Zincke, Derivate des Benzyltoluols u. der Tolylphenylketone 566.
Plateau, J., Messung physischer Empfindgn. 81.
Plowmann, Sydn., s. D. Hanbury 588.
Poehl, A., Glykose im Roggen- u. Weizenmehl 519.
Poggendorff, J. C., Elektromaschine zweiter Art 2. 226. 737. 754.
Poggiale, Conservation v. frischem Fleische 665.
Pollacci, E., Nachweisung von Jodsäure 266. — Reactionen des Phenols 311. — Bildung von Gyps 657. — Einw. v. Schwefel auf Calciumcarbonat 786.
Ponomareff, J., Einw. des Schwefelharnstoffs u. Schwefelkohlenstoffs auf Silberharnstoff 482. — Persulphocyan 597.
Popoff, s. Ley.
Poske, Fr., absolute Schwingungszahl eines Tones u. Abhängigkeit der Tonhöhe von der Amplitude 721.
Post, J., Constitution der substituirten Phenole 297. — Nitroabkömmlinge des Phenols 773.
— u. Fr. Brackebusch, Brom- u. Jodnitrosulphophenol 262. — Substit. Phenolsulphosäuren 262.
Potilizin, A., das gegenseitige Verdrängen der Haloide aus ihren Verbindungen 402.
Pouchet, A. G., Einw. von Salpetersäure auf Paraffin 611.
Poynting, J., s. W. Smith 691.
Pratz, E., Wasser aus dem Aralsee 776.
Prazmowski, chemischer Magnetismus 529.
Preibisch, R., Nitrocarbol 245.
Preobrashensky, Bedeutung der latenten Wärme zur Lösung chemischer Fragen 49.
Prevost, s. Armstrong 311. 324. 548.
Pribram, R., neuer Gasbrenner 38. — Neues Bürettengestell 33.
Prietae, Aufschlüsse auf dem Stassfurter Salzlager 282.
Prillieux, Ed., Entstehung des Gummis in den Obstbäumen 215. 343. — Färbung u. Grünwerden der Neottia Nidus avis 423.
Prime, Fr., Amalgamation der Silbererze 346.
Priwoznik, E., Bildung von Schwefelmetallen durch Sulphurete des Ammoniums und der Alkalien 50. 274. — Bildung von Sulphaten bei Gasflammen 679.
— s. v. Schrötter.
Procter, H. R., Reaction der Gerbsäure 346.
Proskauer, B., Selencyanäthylen u. Selencyanmethylen 673.
Prud'homme, M., Rosolsäure 54. — Bestimmung der Gerbsäure 315.
Puchot, s. Pierre.
Puluj, J., die Reibungsconstante der Luft als Function der Temperatur 178.
Purgold, Th., Einw. v. Chloräthyl auf Schwefelsäure 166.
Purgotti, E., Analyse eines mit Kohlens. gesättigten Säuerlings 266.
Puscher, C., Wetterfeste Zinkanstriche 471.
Puschl, K., spec. Wärme d. Kohlenstoffes 177. — Körperwärme u. Aetherdichte 273. 815. — Mitbewegung des Lichtes in bewegten Mitteln 401. — Modification der herrschenden Gastheorie 545.
Quincke, G., Haupteinfallswinkel u. Hauptazimuth für die versch. Fraunhofer'schen Linien 242.
Rabuteau, Vorkommen freier Salzs. im Magensafte 535. — Auffindung freier Säuren bei gerichtlich-chemischen Unters. 537.
Radenowitsch, Bildung v. Wasserstoffsuperoxyd 164.
Radominski, Fr., fluorhalt. Ceriumphosphat 292.
Radulocoitsch, W., Bildung des Ozons 754.
Radziszewski, Br., Constitution d. Phenylbromäthyls 261. — Phenylallyl 324.
— u. A. Sokolowski, Schwefel auf benzoës. Barium 262
— S. u. E. Salkowski, Bildung von Asparaginsäure bei der Pankreas-Verdauung 646.
Rammelsberg, C., Zusammensetzung d. Lithionglimmer 72. — Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen 72. — — Fortschritte d. Mineralchemie 215. — Beziehungen natürlicher Schwefel-, Arsen- und Schwefelarsenverbindungen 282. — Baryt- u. Bariumsuperoxyd 355. — Bestimmung v. Jod neben Chlor 361. — Best. des Arsens als arsens. Ammoniak-Magnesia 361. — Zerlegung gewisser Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffsäure 362. — Krystallform u. die molecularen Modificationen des Selens 401. — Beiträge zur Kenntniss des Titans 696.
Ramsay, W., Phosphorantimon 98. — Wasserstoffsupersulphid 594. 691.
Ransom, W. H., Desinficiren durch Wärme 72.
Raoult, F. M., Absorption von Ammoniak durch Salzlösungen 274.
Rath, G. vom, mineralogische Mittheilungen 72. 521. — Studien über Quarz, Kupferkies und Albit 215. — Krystallisation u. Zwillingsbildungen des Tridymit 360. — Asmanit 406.
— s. F. E. Reusch.
Rauber, Cohäsion der Knochen 821.
Read, A. M., Unterscheidung von Kreosot und Carbolsäure 170.
Reboul, E., Propylenchlorobromüre u. normaler Propylglykol 498. — Aether des normalen Propylglykols 565. — Constitution des gewöhnlichen Brompropylens 610.
Redfern, Physiolog. Wirkung des Ozons 600.
Regnauld, über das gerbs. Chinin 266.
Regnon, de, Passivität des Eisens 595.
Rehs, G., s. H. Salkowski 311.
Reichardt, E., Prüfung des Wassers 25. — Veränderungen des Wassers der Quellen und Flüsse in den Jahreszeiten 282. — Verwendung des Broms in der chem. Analyse 502. — Jods. Salze u. Jodsäure 593. — Brüchiges Platin 595. — Best. d. Thonerde durch Borax 601. — Alkohol. Gährung d. Milchzuckers u. d. Milch 677. — Porphyr u. Kaolin 694.

Reichenbach, Reinh. v., Holzverkohlung im geschlossenen Raume 171. 188.
Remmers, L., neue Derivate bromirter Aniline 298.
— s. Rud. Biedermann.
Renard, A., Passivität des Eisens 532.
Renesse, J. J. van, Octyl- u. Caprylsäure 323.
Rennard, E., Darstellung des Amylnitrits 425. — Nachweis des Chloroforms 662.
Reoch, J., Acidität d. normalen Harnes 587. — Alloxantin u. Murexid 724.
Reusch, E., Diffusion zwischen trockener und feuchter Luft 529.
— u. G. vom Rath, farbenschillernde Quarze 215.
Reye, Th., die Zöllner'sche Erklärung d. Sonnenflecke u. Protuberanzen 321.
Reymann, S., Derivate des secundären Butylalkohols 673.
Reynolds, O., Verdampfung von u. Condensation auf Oberflächen 593.
Riban, J., Isomerie des Terebenthens und Terebens 215. — Tereben und Umwandlung dess. in Cymol 260. — Isoterebenthen 582. 583. 708. — Tetraterebenthen 628.
Riche, Alfr., Legirungen 19. 642. 680.
Richter, V. v., Umwandlung des Terebens in Cymol 51. — Darstellung des dritten Nitrophenols 51. — Reaction mit ameisens. Natron 99. — Synthese der aromatischen Säuren 676. — u. Hübner, Silbertiegelprobe u. Ansiedeprobe 150.
Richters, E., u. G. Juncker, zur Kenntniss des Chlorkalk 98. — Fabrikmässige Gewinnung des Bleikalkes 396.
Ricqlès, Wirkung des Dynamits 155.
Riecke, Ed., Theorie d. dielektrisch. Mittel 242.
Rieckher, Methoden d. Chlorgasentwicklung 163. — Die neueren Eisenpräparate in Lamellenform der Pharm. Germ. 167.
Riess, P., Spiel der Elektrophormaschinen und die Doppelinfluenz 97. — Elektrische Influenz eines Nichtleiters auf sich selbst 242.
Ringel, G., Einfluss des Aschengehaltes der Coakes auf den Hohofenbetrieb 76. — Ueb. d. Grösse der Hohofengichten 151.
Rinne, A., u. Th. Zincke, ein neues Dinitrobenzol 533. — Orthonitrobenzol 773.
Rissmüller, L., Stoffwanderung in d. Pflanze 266.
Ritter, E., schwarzer Phosphor 116.
— s. V. Feltz.
Ritthausen, H., Stickstoffbestimmung der Albuminate 10.
Rive, Aug. de la, u. Ed. Sarassin, Wirkungen d. Magnetismus 242.
Roberts, W. Ch., die Normal-Münzplatten der englischen Münze 283.
— s. Lockyer 362.
Roche, F., s. P. A. Favre 449.
Rochleder, Fr., Hesperidin 422.
— u. Sommaruga, E. v., Chinovasäure 423.
— u. Strauss, Dihydrocinchonin 422.
— u. Skraup, Lackmus 424.
Rochussen, s. Janoyer 155.
Röntgen, W. C., Löthen v. platinirten Gläsern 76. — Fortführende Entladungen der Elektricität 274. — Best. der Isothermenflächen in Krystallen 385. 529.
— u. F. Exner, Eis-Calorimeter zur Bestimmung d. Intensität d. Sonnenstrahlen 179.
Rörsch u. Fassbender, Vorkommen einer alkaloidartigen Substanz in Leber u. s. w. 646.
Rogers, W., s. H. Hübner 326.
Roiti, A., ist d. elekt. Strom ein Aetherstrom? 2.
Romegialli, A., Türkischrothfärberei 665.
Roscoe, E., selbstregistrirendes Instrument zu meteorologischen Lichtmessungen 289. — Uranpentachlorid 657.
— u. A. Schuster, Absorptionsspectren von Kalium u. Natrium 577.
Rosenstiehl, A., Durchsieben der Farben zum Zeugdruck 77. — Farbstoffe des Krapps 691. — Synthese des Purpurins u. analoger Farbstoffe 692.
Rotondi, E., s. A. Pavesi.
Roux, E., Harnstoffvermehrung durch Kaffee u. Thee 149.
Rozan, Pattinsoniren u. Raffiniren des Bleies mittelst Wasserdampfes 87.
Rüdorff, Fr., Bunsen'sches Photometer 226.
Rügheimer, L., Einwirkungsproduct v. Jod auf Natracetessigester 392. 532. — Normaler Phenylpropylalkohol u. Allylbenzol 420.
Rühlmann, Reinigung d. z. Speisen der Dampfkessel best. Wassers 237. — Zur Wasserpumpenerfindung 826.
Rudnew, W., isomere Sulphozimmtsäuren 534.
Rump, Chr., Chloroform 705.
Rupstein, F., Auftreten v. Aceton beim Diabetes mellitus 822.
Russell, W. J., Einw. v. Wasserstoff auf Metallsalzlösungen 447.
— u. S. H. West, Best. d. Harnstoffs im Harne 603. 696.
Sacc, Milchuntersuchung 378.
Sachsse, Rol., eine Regelmässigkeit bei d. Diffusion von Salzen 237.
— u. W. Kormann, Entstehung von Asparagin in keimenden Erbsen 392.
Sadtler, S. P., analytische Notizen über Baryt, Strontian, Kalk, Antimon, Blei 362.
Sainte-Claire Deville, H., Umwandlung d. Eisens in Stahl 387. — Methode der Dampfdichtebestimmung 242.
— u. H. Debray, Eigenthümlichkeit des metallischen Rhodiums 513.
— — u. Morin, Abscheidung d. Iridiums a. d. Platinerze 609.
— u. Daubrée, Dialyse des Natriumsilicoaluminates 308.
Sale, Wirkung des Lichtes auf den elektrischen Widerstand des Selens 66.
Salet, Gaspipette 513.
Salkowski, E., Formel der Taurocarbaminsäure 38. — Nachweis von Chinin im Harn 663. — Ammoniakderivate des Benzols 805.
— s. S. Radziejewski.
— H., Nitrophenol u. Dinitrobenzol 230. — Kaliumcyanat auf Sarkosin 264. — Constitution des Dinitrobenzols 311. — Ammoniakderivate des Benzols 533. — Nitrophenol u. Dioxybenzol 583.

Salkowski, H., u. G. Rehs, Abkömmlinge des β-Dinitrophenols 311.
Salleron, Bestimmung des Alkohols in Wasser 330.
Salomon, F., Isocyankohlensäureäther 339. — Alloxansäure, Oxalursäure u. Alloxansäure 449.
— s. P. Kretzschmar, s. R. Conrad.
— u. Manitz, gemischte Aether d. Xanthogensäure 37.
— G., Bildung des Glykogens in d. Leber 181. 708.
Salvétat, Steinzeug mit Feldspathmasse 776.
Salzmann, M., Phospham 354.
— s. E. Sell.
Sandberger, F., Steinkohle 301.
Sarasin, Ed., s. Aug. de la Rive.
Sarrazin, Prüfung d. Phosphorsäure mit Schwefelwasserst. 426. — Lupulin a. Medicament 709.
Saur, R., Methyläthylacetessigester 392.
Saytzeff, Al., Reduction d. Succinylchlorides 823.
— s. E. Wagner — s. N. Grabowsky.
Schaal, B., s. E. Schmidt.
Schad, L., Darstellung von Meta-Toluidin aus käuflichem Anilin 99.
Schaer, Ed., Verhalten der Chlor-, Brom- und Jodsalze u. des Ammoniaks hinsichtlich der Guajak-Kupfer-Reaction 345. — Einfluss der Alkaloide auf Hämoglobin 775.
Schäfer, M. u. H. Limpricht, Stellung d. Nitrogruppe in d. Nitroderivaten d. Toluolsulphosäure 757.
Schäuffelen u. Erlenmeyer, Vereinigung v. Anethol mit saurem schwefligs. Salze 581.
Scheer, E., Knollen von Flüggea japonica 708.
Scheerer, Th., Bildung der erzbegleitenden Mineralien 215.
Scheffer, G., Beitrag zur Kenntniss der Ultramarinverbindungen 416.
Scheibler, C., Einfluss des Rübengummi's auf die Praxis der Rübenzuckerfabrication 77. — Bestimmung des theoretischen Rendements d. Rohzucker 138. — Darstellung d. Phosphorsäure 195. — Phosphorsäure zur Entkalkung der Zuckersäfte u. über die Verwendung der Superphosphate in den Zuckerfabriken 200.
Scheitz, E., Bildung von schwefligs. Ammoniak 705. — Unters. von Rothwein 710.
Schenk, F., Einfluss der Muskelarbeit auf die Eiweisszersetzung 405.
— O., Veränderlichkeit der Spectra glühender Gase 194.
— R., Viertel-Phosphornickel 371. — Neue Verbindung von Phosphor u. Nickel 464.
Scherbatschew, A., Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Salze und ihrem Krystallwasser 384.
Schering, E., Darst. u. Eigensch. des Glycerins 742.
Scheurer-Kestner, A. u. Ch. Meunier-Dollfus, Unters. russischer Kohlen 360. 600.
Schichuzky, Bildung von Azoverbindungen 773.
Schiele, S., L. Baumeister's Gas-Selbstentzünder 304.
Schiff, H., Chromsuperoxyd 84. — Chromsäurederivate 355. — Darstellung der Oxydationsproducte des Alkohols 356. — Condensationsproduct des Glyoxals 356. 383.
Schiff, H., Trinitrophenylacetat 383. — Laurostearin 419. — Derivate des Phloretins 469.
— E. Paterno, Darstellung von Essigsäure u. Jodäthyl 356.
— Rob., Einw. von Bromallyl auf salpetrigs. Silber 673.
Schiller, N., elektrische Schwingungen 737.
Schischkoff, A., Emulsion der Butter 343.
Schlagdenhauffen, Best. von Schwefelwasserstoff u. schwefliger Säure 569. — Einw. von übermangans. Kali auf Sulphide 609. 691.
Schlagintweit-Sakünlünski, H. v., Nephrit, Jadeït u. Laussurit 282.
Schleich, G., Harnstoffbest. mittels unterbromigs. Natrons 742.
Schlösing, Th., Best. des Thones in der Ackererde 377. 630. — Constitution der Thone, des Kaolins 600.
Schlumberger, Th., galvanische Verkupferung gusseiserner Walzen 827.
Schmidt, Alb., Dissociation des Sauerstoffhämoglobins 661.
— C., Mineralbutter 300.
— E., Nithroanthracen 261. — Reindarstellung des Phenanthrens 261. — Bestimmung der Gerbsäure 315. — Zur Kenntniss des Anthracens u. Chrysens 452. — Oxydationsproducte des Isobutylalkohols 642. 755. — Ketone der Isobuttersäure 643. — Einw. von Schwefelwasserstoff a. Alkaloide 645. — Chrysen 756.
— u. B. Schaal, Sulphosäuren des Naphthylamins 645. 758.
— s. Keiser.
Schmitt, R. u. Bennewitz, P. G., Orthodichlorazophenol 5. — Bestimmung d. Chlorkalkes 9.
Schnauss, J., Glimmer und seine Verwendung 439. — Glaswolle zum Filtriren von Silberbädern 502.
Schneider, C., Untersuchungen von Trinkwasser in Sprottau 315.
— F. C., Analyse der euganäischen Thermen bei La Battaglia u. der Schwefelquellen von Trentschin-Teplitz 122.
— G., Oberschlesische Zinkindustrie u. Zinkproduction der Welt 76.
— R., neue Schwefelsalze 228. 371. — Verhalten des Halb-Schwefelkupfers gegen eine Auflösung von salpeters. Silberoxyd 722.
Schnitzler, H., Ausbeute eines Tellurerzes 575. — Darstellung von Lithium 592. — Gold- u. Violetbronze 637. — Chlorbor und Chlorsilicium 671. — Darstellung farbloser krystallisirter Phenylsäure 744.
Schöller, C., aromatische Sulphine 677.
Schöne, Em., Verhalten v. Ozon zu Wasser 274.
Schorlemmer, C., die Heptane aus Petroleum 50. — Die chemische Constitution des Chlorkalkes 275. 402. — Darstellung von Sumpfgas 511. — Methylhexylcarbinol 658.
— s. R. S. Dale — s. Grimshaw.
— u. R. S. Dale, Suberon 467.
Schott, E., Ermittelung der relativen Schmelzpunkte verschiedener Eisensorten 32. — Bau- u. Ornamentguss in Eisen 86.

Schrauf, A., Vezelyit 520.
— A., u. Edw. Dana, die thermoelektrischen Eigenschaften der Mineralvarietäten 344. 689.
Schreder, Jos., Schwefelverbindungen der drei isomeren Phtalsäuren 405. — Oxydationsproducte des Colophoniums u. d. Terpentinöles 421.
Schröder, H., die Volumconstitution einiger Gruppen von Mineralien 29. — Volumconstitution einiger Oxyde 244 — Volumconstitut. fester Körper 386. 466. 529. 530. 625. 657. 802.
— B., s. W. Weith.
Schröter, Jul., Einw. der schwefligen Säure auf die Pflanzen 23.
Schrötter, v., Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen durch d. Elektricität 306. — Wasserstoffsuperoxyd als Cosmeticum 569.
— u. Priwoznik, Schwefelverbindungen des Goldes 579.
Schroff, C. von, Nachweis der Blausäure im Blute 198. — Eisenoxydsaccharat als Antidotum gegen arsenige Säure u. giftige Wirkungen der arsens. u. arsenigs. Alkalien 775.
Schüngel, Aenderung der Tonhöhe 81.
Schützenberger, P., Zur Geschichte der Bierhefe 215. — Elodea canadensis auf eine Lösung von Rohrzucker 266. — Absorption von Sauerstoff durch Hefe 298. — Verbrennung im thierischen Organismus 313. — Sauerstoffabsorption durch Hefe zur Demonstration der Verwandlung des arteriellen Blutes in venöses 358.
Schuhmacher, E., Morphologie u. Biologie der Alkoholhefe 518.
Schultz, G., Diphenyl 260. 805.
Schultz-Sellack, E., Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers 305. — Astronomische Photographie 347.
Schulz, Jul., s. R. Frühling.
Schulze, E., u. M. Märker, Brennereiprocess 649.
— u. A. Urich, Zusammensetzung des Wollfettes 356. — Maltose 645.
Schumann, O., s. A. Michaelis.
Schuster, A., s. H. E. Roscoe.
Schuttleworth, Hydrarg. bijod. rubrum 658.
Schwanert, W., Nachweis von Alkaloiden in Leichentheilen 759.
Schwarz, H., Fettwaaren auf der Wiener Ausstellung 28.
Schwarze, F., Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren 740.
Scutari-Manzoni, G., Reduction von Chlorsilber durch Natriumhydrosulphit 309.
Seippel, s. Ad. Claus.
Sell, E., u M. Salzmann, Einw. von Brom auf Natriumäthylat 339.
— u. G. Zierold, Isocyanphenylchlorid 676.
Selmi, Fr., toxikologisch-chemische Beobachtungen 267. — Milch 774. — Verhalten des Harns nach Phosphorvergiftung 775.
Senhofer, C., Phenoltrisulphosäure 54. — Benzoltrisulphosäure 566. 789. — s. L. Barth.
Serlo u. Stölzel, Bergbau u. Hüttenwesen auf der Wiener Ausstellung 471.
Sestini, F., Absorptionskraft des Bodens 24. — Einfluss des Gypses b. d. Schwefelgewinnung 665. — Einw. von Aethylchlorür auf Santonin und Santonsäure 790. — s. Cannizzaro.
— G. Del Dorre und A. Baldi, Untersuchung ital. Weine 678.
Setschenow, S., Absorption der Kohlens. durch Salzlösungen 383. — Absorptiometrie in Anwendung auf die Zustände der Kohlensäure im Blute 395.
Sevoz, Absorption v. Gasen dch. Eisendrähte 755.
Seyberth, H., Arsenmolybdänsäureverbindungen 309. — Isäthionsäureamid 311.
Sharples, S. P., Gewinnung von Cäsium 18. — Conservirung von Nahrungsmitteln 132.
Sheafer, P. W., Kohlenreichthum d. Vereinigten Staaten 282.
Shuttleworth, E. B., Fähigkeit des Glycerins, die Wirkgn. d. Adstringentia zu mildern 775.
Siebold, L., Zur Prüfung des Harns auf Eiweiss u. Zucker 169.
Siegfried, s. Ad. Claus. — s. Garman.
Siegwart, Ed., Best. von Aetznatron 302.
Siemens Universalgalvanometer 194.
Siemens, C. W., Fabrication von Stahl 665. — Darstellung von Heizgas in den Kohlengruben und Städten 800.
— E., Hunt- u. Douglas-Kupferprocess 170.
— W., Directe Messung d. Widerstandes galvanisch. Ketten 242. — Capillar-Galvanoskop 337. 401.
Siew, M., Wirkung der Schwefelpräparate bei d. chronischen Bleivergiftung 71.
Sigel, O., Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöles 263.
— s. E. Erlenmeyer.
— Belli u. Erlenmeyer, Einw. v. Salpetersäure auf verschiedene Säuren 581.
Siljeström, P. A., Dichtigkeits- u. Elasticitätsveränderungen der Gase 370. 401.
Silliman, B., tellurhaltige Mineralien 616.
Silva, R. D., Diisopropylderivate 579.
Silvestri, Schwefelkrystalle 244.
Simettinger, M. E., neuer Anthracit-Fund in Kärnten 282.
Simpson, M., Bromjodide 511.
Sire, G., Gay-Lussac'sche Silberprobe 727.
Skalweit, Joh., Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase 423.
Skey, W., metallische Doppel-Sulphocyanide 594. — Doppelsalze der Anilinbasen und des Indigos mit Metallsalzen 616. — Goldhaltige Legirungen 648.
Skraup, Chrysophansäure u. Emodin 424.
— s. E. v. Sommaruga.
— s. Fr. Rochleder.
Slawik, T., Elektrolyse d. Kaliumphenylacetats 645.
Smith, J. L., Meteoreisen von Howard 8. — Warwickit 661. — Zusammenvorkommen von Granat, Idocras u. Datolith v. Santa-Clara 710.
— W., Chlor, Brom etc. auf Isodinaphtyl 598. — Vorkommen von Anilin u. seinen Homologen in Theerölen 598. 691.
— u. J. Poynting, Einw. von Chlor, Brom etc. auf Isodinaphtyl 691.

Smyth, G. A., Einw. von Schwefelsäure auf substituirte Aniline 677.
Sokoloff, N., u. P. Latschinoff, Einw. des Ammoniaks auf Aceton 755.
Sokolowski, A. s. Br. Radziszewski.
Sommaruga, E. v., s. Fr. Rochleder.
— u. Egger, Bestandtheile der Aloë 422.
— u. Skraup, Einw. von Cyankalium auf Dinitrobenzoësäure 421.
Sonstadt, E., Verbindung d. Stärke mit Jod 280. — Die antiseptischen u. desinficirenden Eigenschaften des jods. Calciums 282. — Trennung von Calcium u. Magnesium 569.
Soret, J. L., Polarisationserscheinungen durch Diffusion des Lichtes 17. 609. — Spectroskop mit fluorescirendem Ocular 248. 321. — Diffusion des Lichtes u. Erleuchtung durchscheinender Körper 497.
Speidel, A., altgewordenes Zinkweiss zu verbessern 80
Spica, P., s. E. Paterno.
Spirgatis, H., Scammonin 423.
Sprengel, Herm., neue Classe von Explosivkörpern 386.
Spring, unterschweflige Säure 17. — Polythionsäuren 657.
Stahlberg, Kumys 375.
Stas, J. S., Chlor- u. Bromsilber 754.
Staudinger, C., u. Fr. v. Gehren, neue Waage 161.
Stefan, zur Theorie d. magnetischen Kräfte 179. — Scheinbare Adhäsion 369. — Ueber Verdampfung 401.
Stein, W., Olivin-Alkohol-Sauerstoff-Licht 641. — Die Ursache d. Leuchtens d. Flamme 156. — Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten u. Gläser 354. — Entleuchtung d. Flammen 370.
Steinauer, E., Physiologische Wirkung d. Brompräparate 406.
Steiner, A., Molecularverbindung d. Essigsäure mit Brom u. Bromwasserstoff 260. — Synthese d. Bernsteinsäure 260. — Dibrommethan 339. — Gebromte Aether der Essigsäure 339. — Einw. des Broms auf Methylacetat 673. — Einw. des Anilins auf knalls. Salze 677.
Stenhouse, J., Einw. von Brom auf Pyrokatechusäure, Gallussäure u. Gerbsäure 298. — Einwirkung von Brom auf Brompyrogallol und Brompyrokatechin 297. — Jodderivate des Orcins 297. 325.
Stephanowitz, St., Quecksilberphenylxanthogenamid 405.
Stetefeldt, Ch., Crosby's neue Amalgamationsmethode für Golderze 87.
Stingl, J., Apparate für d. chem. Grossindustrie 776.
Stock, W. F. K., Best. des Schwefels in Kohle u. Coaks 759.
Stöckmann, neue Gaslampe 337.
Stölzel, s. Serlo.
Stöver, C., Benzanilid u. Salpetersäure 756.
— s. H. Hübner.
Stohmann, Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft 770.
Stokvis, Identität d. Choletelins u. Urobilins 69. — Darstellung des Cholecyans aus dem Bilirubin 70.
Stolba, Fr., Platinschutztiegel 114. — Reduction der selenigen Säure durch Traubenzucker 115. — Reduction d. Tellursäure durch Traubenzucker 115. — Reinigung des Chlorgases 116. — Darstellung der Kohlensäure durch Gährung 117. — Darstellung des Thalliums aus dem Flugstaube der Schwefelsäurefabriken 118. — Reinigung d. Oxals. 119. — Chroms. Kalk-Kali als Indicator bei der Mohr'schen Chlorbestimmungsmethode 122 — Optische Beobachtung an Kupfervitriolkrystallen 129. — Verhalten der Ceritsalze zu Kieselflusssäure 130. — Schöne Zinkkrystalle 130. — Verbrennung des Eisens 130. — Dolomitische Sandsteine aus der Silurformation 134. — Aluminit von Kuchelbad 135. — Beobachtung am Kupfernickel von Michelsberg 135. — Analyse des Moldauwassers 136.
Stoletow, A., Magnetisirungsfunctionen verschiedener Eisenkörper 305.
Strassburg, G., Ausscheidung der Kohlensäure nach Aufnahme von Chinin 661.
Strauss, s. Fr. Rochleder.
— J., s. O. Hecht.
Strehl, R., Analysen einiger Ackererden u. Absorptionsbestimmungen ders. 267.
Streintz, H., Aenderungen der Elasticität u. der Länge eines vom galvanischen Strome durchflossenen Drahtes 81. — Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten 305.
Strohl, Best. von Mineralsäuren im Essig 616.
Struve, Heinr., Studien über Blut 475. — Gährungserscheinungen 774.
Swain's, J., Cupolofen 199.
Symons, R. u. Th. Zincke, Benzilsäure u. Diphenilessigsäure 279.
Tait, P. C., Thermoelektricität 721.
Tanatar, s. A. Werigo.
Tanner, J. A., Indium im Smithsonit 647.
Tanret, Zersetzung des Chloralhydrates 646.
Tappeiner, H., Cholsäure 54.
Tarchanoff, Bildung v Gallenpigment aus Blutfarbstoff im Thierkörper 708.
Tawildarow, N., Einw. v. Phosphorpentabromid auf Acetaldehyd 340. — Erhitzen v. Bromacetyl mit Aldehyd 403. — Bromsubstitutionsproducte des Aethens 446.
Tellier, Ch., Fabrication des Methyläthers 630. — Conservation von frischem Fleische 665. — Kälteerzeugungsmaschine unt. Anwendng. von Methyläther 689.
Terhune, R. H., Verwendung des Siliciums statt Spiegeleisens beim Bessemern 86.
Terquem, A., Fortpflanzungsgeschwindigkeit d. Schalles in Gasen 386. — Umgestaltung des Vibroskops in ein Tonometer 497.
— u. Trannin, Brechungsexponent v. Flüssigkeiten 513.
Terreil, A., Darstellung des Kermes, Einwirkg. der Alkali- und Alkalierd-Carbonate auf Schwefelantimon 118. — Nachweisung von kohlens. Natron im kohlens. Kali 122. — Apparat zur Bestimmung des Tannins 267. — Manganlegirungen 308.
Thalen, Spectren des Yttriums, Erbiums etc. 786.

Theegarten, Alb., Chlorbromaceton 33. — Neuer Bestandtheil der Sumatra-Benzoëharze 404.
Thenard, P., über schwarzen Phosphor 321. — Bariumsulphocarbonat 664.
— P. u. A., flüssiges und festes Acetylen 119.
Thibault, P., Jod bei der Fabrication v. Superphosphat 648. 826.
Thiel, C. E., Milchextract 487.
Thielemann, Krigar's Cupolofen 76.
Thomsen, J., Oxydations- und Reductionsmittel 17. 145. 291. — Einfluss der Temperatur auf d. chemische Wärmetönung 145. — Darst. v. Wasserstoffsuperoxyd 164. — Einige Affinitätstafeln 202. — Constitution der Chlorwasserstoffsäure u. d. chlorwasserstoffs. Salze 217. — Neutralisationswärme der Oxyde des Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums u. Erbiums 244. — Spec. Gewicht u. Volumen der Jodsäure- und Ueberjodsäurelösungen 245. — Beryllium-Platinchlorid 245. — Krystallisirte unterphosphorige Säure 531. — Basicität u. Constitution d. Jodsäure 274. — Die Existenz bestimmter Hydrate in den wässerigen Lösungen der Säuren 433. — Neutralisationsphänomene und Basicität der arsenigen Säure 546. — Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure u. d. unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen 589. 604. — Wärmetönung bei der Bildung der Arsensäure und der arsenigen Säure aus ihren Elementen 606.
— W., Zersetzung der Eier 694.
Thum, F. A., Gas-Generator 397.
Tiemann, Ferd., u. Wil. Haarmann, Coniferin 356.
Tilden, A. W., Einw. von Chlornitrosyl auf verschiedene Körper 370. — Königswasser und Chlornitrosylverbindungen 564. — Einw. v. Chlornitrosyl auf Phenol 598. 691.
Timirasew, K., Zersetzung d. Kohlensäure durch die Pflanzen im directen Sonnenlichte 167.
Tissandier, G., atmosphärischer Staub 813.
Töpler, A., Herstellung voraus bestimmter periodischer Luftbewegungen mit der Sirene 241.
Tollens, B., s. v. Grote. — s. O. Philippi. — s. Wagner.
Tommasi, D., Einwirkung v. Benzylchlorür auf Campher 280. 357. 566. — Metallorganische Verbindungen der Kohlenwasserstoffe von d. Reihe $C_n H_{n2}$ 564. — Einw. von Ammoniak auf Phenyl- u. Kresyl-Chloracetamid 566. — Schwefligs. Acetyl 579. — Darstellungsweise des Toluols 582. — Best. des Wassers u. der Kohlens. in der Atmosphäre 593. — Constitution d. Harnstoffes 597. — Best. v. Ozon 601.
— s. R. Meldola.
Topsoe, H., Krystallformen verschiedener Verbindungen der Alkalierdmetalle 786.
— u. C. Christiansen, Optische Untersuchngn. über einige Reihen isomorpher Substanzen 258. 609.
Trannin, s. Terquem.
Trapp, J., das äther. Oel d. Sumpfporstes 500.
Traube, M., Theorie der Fermentwirkungen 265. — Verhalten d. Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien 535. — Gährungserscheinungen 774.
Traube, M., u. Gscheidlen, z. Theorie der Verwesung 735.
— s. R. Gscheidlen.
Trechsel, W., s. Fr. Goppelsröder.
Trécul, A., Ursprung der Hefe 38. 121. — Entwickelung der organischen Fermente 101. — Umwandlung d. Hefe in Penicillium glaucum 121.
Tribe, A., Agglomeration fein vertheilter Metalle mittels Wasserstoffes 308. 386.
— s. Gladstone.
Trojanowsky, P., Zimmt- u. Cassiarinden 661.
Troost, L., u. Hautefeuille, Palladium-Wasserstoff 276. — Verbrennungswärme verschied. Varietäten des rothen Phosphors 290. 417. — Dichte des mit den Metallen verbundenen Wasserstoffes 306. 417.
Truchot, P., Gehalt d. atmosphärischen Luft an Ammoniak 3. — Vorkommen von Lithium im Boden der Limagne u. in d. Mineralwässern der Auvergne 313. — Bestimmung d. Lithions mittels des Spectroskopes 314.
Tschermak, G., Ludwigit 808. — Krystallgefüge des Meteoreisens 808. — Trümmerstructur d. Meteoriten von Orvinio u. Chantonnay 809.
Tscherniak, J., Substitution bei nitrirten Fettkörpern 547.
— s. V. Meyer.
Tunner, P., Fabrication von Steinen aus Hohofenschlacken 55. — Aphorismen aus d. Eisenhüttenkunde 397. — Zum mechanischen Puddeln 489. — Gussstahlproduction u. Verwendung in Oesterreich 630.
Tupoleff, A., Aethylmalonsäure 310. — Ueb. d. Aether der Monobrombutters. 323. — Einige Salze der Aethylmalonsäure 51.
Tyndall, J., Fortpflanzung des Schalles durch d. Atmosphäre 258.
Ulbricht, R., Beiträge zur Methode der Weinanalyse 122.
Unger, B., Ultramarin 387.
Urbain, V., s. E. Mathieu.
Urich, A., s. E. Schulze.
Valenciennes, A., Metallurgie des Wismuths 283.
Valerius, H., Messung der Vorzüge des binocularen Sehens 66.
Valson, C. A., s. P. A. Favre.
Veltmann, W., Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien 113. — Theorie der Influenzmaschine 385.
Versmann, Fr., Anthracen u. Alizarin 724.
Vesque, künstliche Darstellung von Calciumoxalatkrystallen 213.
Vibrans, O., Best. der Kohlensäure 791.
Vicaire, E., die physische Constitution d. Sonne 113.
Viedt, C. H., Darstellung des Aetznatrons 754. — Anilintinten 776.
Vierordt, K., graphische Darstellung d. Absorptionsspectren 258.
Vigener, A., Untersuchung v. verfälschtem Leinmehl 428.
Vignon, L., Wirkung von Borax- und Mannitlösungen auf das polarisirte Licht 225. — Mannit 568. — Rotationsvermög. d. Mannits 2.

Villari, E., die elektromotorische Kraft d. Palladiums in den Gassäulen 401.
Vincent, C. W., Soda-Fabricationsprocesse 569.
Virchow, die Naturwissenschaften in ihrer Bedeutung für die sittliche Erziehung d. Menschheit 45. 55.
Visca-Lanza, G., Jodäthyl auf Tribenzylamin 263.
Vitali, Nachweis des Chinins im Harn 663.
Vitzebert, E., Unterscheidung der Fasern des neuseeländischen Flachses v. denen d. Hanfes 570.
Vogel, Aug., Anwendung der Fleischextract-Rückstände 96. — Fällung der Kochsalzlösung durch Ammonium-Dicarbonat 98. — Analyse einer falschen Geldmünze 99. — Wasserabsorptionsfähigkeit des metallischen Silberpulvers 417. — Löslichkeit des Stärkemehles in Wasser 99. — Trennung von Blei u. Wismuth 362. — Bencin-Salpetersäure-Reaction 427. — Phosphors. Kalk als Nebenproduct der Leimfabrication 439. — Reaction auf Narceïn 555. — Löslichkeitsverhältnisse d. Chlorsilbers 578. — Gerinnen d. Milch 708.
—— u. L. Kalvoda, Trennung des Kupfers von Zink 104.
—— Hermann, Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers 49. — Die fortsetzenden Strahlen Becquerels 209. — Chemische Wirkung des Sonnenspectrums 242. 354. — Chem. Wirkg. des Sonnenspectrums, der Absorption u. anomalen Dispersion 561.
Vohl, H., Anwendung der Seife in der Textilindustrie 28. — Verwerthung d. in d. Textilindustrie abfallenden ausgenutzten seifen-, resp. öl. u. fettsäurehaltigen Abflusswässer 62. — Nitroverbindungen des Inosits 260. — Alkalische Silberlösungen zum Nachweise organischer Stoffe u. d. Tinkelnburg'sche Reagens auf Gallen- u. Harnfarbstoff 315. — Einw. v. conc. Schwefelsäure auf organ. Substanzen 497. — Seras' lösliches Eisenphosphat 501. — Reinigung der bei der chemisch-trockenen Wäsche benutzten Kohlenwasserstoffe 665.
Voit, C., s. M. Pettenkofer.
Volger, Fortschritte in der Galvanoplastik 76.
Volhard, J., Cyanamid 247. — Sulphoharnstoff u. Guanidin 247. — Maassanalytische Bestimmung des Silbers 407.
Volta, s. Giannetti.
Vorster, Fr., die chem. Functionen des Glover-Thurmes der Schwefelsäurefabriken 713. 728.
Vrba, K., einige Gesteine Süd-Grönlands 182.
Vrij de, Chinamin, Ammoniak als normaler Harnbestandtheil 569.
Vulpius, G., Platinreduction 786. — Anwendung von Brom in der Analyse 792.
Wagner, P., Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien 263. 342. — Nitrokresol 675.
—— R., Berichtigung gegen v. Gorup-Besanez d. Imperatorin betreffend 405. — Neues Klebmittel 632.
—— u. B. Tollens, Akrylcolloide 323. — β-Monobromakrylsäure aus β-Dibrompropionsäure 378.
Wagner, E. u. Al. Saytzeff, neue Synthese der Alkohole 213.
—— s. J. Percy.
—— G., s. A. Michaelis.
Walker, D., Schwefelkohlenstoff auf Calcicum-, Barium-, Magnesium- u. Zinkhydrat 594.
Wallace, die salzigen Absätze d. indischen Seen 73.
Wallach, O., Darstellung sauerstofffreier Basen 296. — Neues schwefelhaltiges Derivat der Blausäure 548. — Einw. von Cyankalium auf gechlorte Aldehyde 626. — Chloral 626.
—— u. A. Boehringer, Einw. von Cyankalium auf Crotonchloral 213.
Waltenhofen, A. v., Berechnung der Wirkung magnetisirender Spiralen 226.
Walz, J., Reinigen von Glasgeräthen in Laboratorien 511.
Wanklyn, J. A., Wirkung und relativer Werth der Desinfectionsmittel 71.
Warner, G., Chlorzinkmagnesium 245.
Wartha, V., Formulirung der Silicate 84. — Herstellung constanter Normalflammen 258. — Abkoholgährung 758.
Wawrinsky, R. A., Darstellung v. reinem Silber 18.
Weber, Darstellung künstlicher Brennmaterialien, insbes. über Holzkohlen-Briquettes 638.
—— Wilh., d. Aequivalent lebendiger Kräfte 209.
—— E., u. Th. Zincke, Nebenproducte von der Darstellung des Benzyltoluols 675.
Weckwarth, E., Metabromorthosulphotoluolsäure 515.
Weddige, Ant., Schwefelhaltige Derivate der Oxalsäure 294. — Cyankohlensäure, ihre Aether u. Derivate 613.
Wegler, Th., Rothe Tinte zum Zeichnen der Wäsche 728.
Wegner, M., Verhalten des Jods zur arsenigen Säure 802.
Weidel, H., u. Hlasiwetz, Cinchonin 357. 534. 549.
—— s. Hlasiwetz.
Weiler, Jul., Einwirkung von Methyl auf Tolnol, Benzylchlorid u. Diphenyl 675.
Weinberg, G., Anwendung des mechanischen Wärmeäquivalentes auf Molecularkräfte u. s. w. 609.
Weinhold, A., Abänderung des sog. Gifthebers 194.
Weinling, R., Reinigung des zum Speisen der Dampfkessel bestimmten Wassers 237.
Weiske, H., Rothfärbung der Knochen durch Krappfütterung 24. — Apparat zur Trockensubstanzbestimmung 267.
—— u. E. Wildt, Zusammensetzung der Knochen b. Kalk- od. phosphorsäurearmer Nahrung 123. — Untersuchung über Fettbildung im Thierkörper 397. 410.
—— u. Pfeiffer, Hippursäureausscheidung 39.
Weiss, Eug., Best. d. Extractgehaltes d. Malzes 285.
—— Leop., Quantitative Bestimmung d. Zuckers auf optischem Wege 395.
Weith, W., Entschwefelung der Senföle 404. 598. — Tetraphenylguanidin u. Diphenylcyanamid 534. — Oxydation der Orthotoluylsäure

zu Phtalsäure 645. — Carbodiphenylimid 231. — Schwefelharnstoffe u. Guanidine 756.
Weith, W., u. R. Bindschedler, neue Bildungsweise der Phtalsäure 676.
— u. B. Schroeder, diphenylirtes Guanidin 549.
— s. V. Merz.
Welkow, A., Beryllium-Platinchlorid 50. — Beryllium-Palladiumchlorid 245. — Aluminiumplatinchlorid 292. — Aluminium-Palladiumchlorür 467. — Beryllium-Palladiumchlorür 467.
Welti, H., Pulverkohle 648.
Wendt, A. F., Antimongewinnung und Schmelzung in Canada 439.
Weppen, H., Zimmtsäure im chinesischen Thee 500. — Nachweis v. Veratrin u. Morphin 603.
Werigo, A., u. Tanatar, Fumarsäure u. optisch-unwirksame Aepfelsäure aus Glycerins. 804.
Weselsky, W., über Orcin 325. — Jodsubstitutionsproducte 420. 787.
West, Atomvolumen des vom Palladium occludirten Wasserstoffes 594.
— s. Russell.
Wibel, F., Verhalten der Calciumphosphate zu Calciumcarbonat in höherer Temperatur 275. — Constitution des Knochenphosphates 281. — Guanovulit 314.
Wiborgh, J., Fabrication der Dinasziegel 86.
Wichelhaus, H., Kresolfarbstoffe 262.
Wiedemann, E., die elliptische Polarisation des Lichtes 258. — Ueber das vom übermangans. Kali reflectirte Licht 385.
— G., Auskochen von Barometerröhren 209. — Dissociation d. wasserhalt. Salze 210 354. — Bindungsverhältn. d. Basen u. Säuren 386.
Wiesinger, J., s. H. Hübner.
Wiessner, Jul., neuere Gespinnstfaserstoffe auf der Wiener Ausstellung 680. — Beziehungen des Lichtes zum Chlorophyll 353. — Die angeblichen Bestandtheile des Chlorophylls 454. — Welche Strahlen des Lichtes zerlegen bei Sauerstoffzutritt das Chlorophyll? 737.
Wild, H., Vermeidung des Fehlers bei auf der Staboberfläche getheilten Strichmaassen 209. — Verdunstungsmesser 465.
Wilde, M. P. v., über Acetylen 292. — Einw. d. elektrischen Stromes auf einige Gase u. Gasgemenge 292.
Wildt, E., s. H. Weiske.
Williams, F. H., Synthese von Kohlenwasserstoffen 356.
— J., krystallisirte phosphorige Säure 511.
Willigen, H. S. M. van der, Interferenzerscheinungen von einaxigen Krystallplatten im polarisirten Lichte 243.
Willis, Arth., Bestimmung des Mangans im Spiegeleisen 345.
— jun., Photographische Abdrücke in Platin, Iridium etc. 283.
Willm, Anwendung geschwefelter Bleiröhren zu Wasserleitungen 228.
Wills, T., neue Fabricationsprocesse v. Gas 236. — Neue Fabricationsprocesse von Gas für Beleuchtungszwecke 283.
Wimmer, F., die Nickelgrube Gap in Pennsylvanien 87.
Windakiewicz, Ed., das Schwefelvorkommen in Dzwiniacz bei Bohorodezany 137.
Winkelmann, A., Mischungswärme und specif. Wärme von Flüssigkeitsgemischen 133.
Winkler, Cl., neues Lösungsmittel für Kupferchlorür 308. — Zur technisch-chemischen Gasanalyse 344. — Rhagit u. Roselith 661.
Wippermann, R., Tricyanwasserstoff 434.
Wischnegradsky, A., Dimethyläthylessigsäure 404. 787.
Wislicenus, J., Abkömmlinge des Acetylessigesters 391. 532. — Reactionen zwischen Natriumacetessigester einerseits und Aethylenchlorürhydrat u. Epichlorhydrin anders. 532.
— u. Conrad, Darst. des Acetessigesters 532.
Wisthoff, Fabrication des Fensterglases 283.
Witt, O. N., Sebacylsäure 278. — Einige neue Farbstoffe 794. — Darstellung organischer Cyanüre 804.
Wittekind, A., s. C. Heil.
Wittstein, G. C., qualitative und quantitative Untersuchung des chroms. Bleioxydes 42. — Quantitative Bestimmung des Cyankaliums in Silberbädern 394. — Prüfung v. Blutflecken 663. — Verunreinigung d. käuflichen Ammoniakflüssigkeit 738.
Wöhler, Palladiumoxydul in Wasserstoffgas 770. Palladiumsalz 803.
Wolff, C., Versuch aus dem Aethylendibromür d. Doppelketon $CH_3\,CO.\,(CH_2)_4\,CO.\,CH_3$ zu gewinnen 392.
— E. v., Wasserculturen; über den Einfluss verschiedener Mengen von Phosphorsäure auf die Entwicklung der Haferpflanze 22.
— G., Goldvorkommen u. Goldgewinnung in Neu-Seeland 827.
Wolters, W., Qualitative u. quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure 9. — Chem. Constitution des Bleichkalkes 760.
Wood, L. F., Bestimmung des Arsens als pyroarsens. Magnesia 361.
Woodbury, W. B., neues photogr. Druckverf. 236.
Wrede, L., z. Gesch. d. Rübenzuckerindust. 155.
Wreden, F., Hexahydroisoxylol 383.
— u. A. Fuchs, Mineralwässer v. Ciechocinek 662.
Wright, A. W., Oxydation v. Alkohol u. Aether 356. — Erzeugung von Ozon 497. — Polarisation des Zodiakallichtes 529.
— C. R. A., salzs. Narceïn 263. 312. — Einw. von Chlorzink auf Codeïn 480. — Wermuth- u. Citronenöl 357. 482. — Einw. v. Phosphorpentasulphid auf Terpene u. Abkömmlge. 566.
— u. F. Lambert, die isomeren Terpene und deren Abkömmlinge 375. 566.
— s. E. L. Mayer.
Wroblewsky, E., Structur der Benzolderivate 643. — Metabromtoluol. — Zersetzung einiger Diazoverbindungen durch Wasser 644.
Wüllner, A., Entladungen d. Inductionsstromes 209. — Elektrischer Rückstand 753.
Wurster C., Constitution d. Dibrombenzole 214. — Abkömmlinge d. flüssigen Dibrombenzols 214. — Constitution des Dinitrobenzols 261.
— u. G. Ambühl, über isomere Dinitrobenzoësäuren 262.

Wurster, C., u. U. Grubenmann, Ueberführung des Dinitrobenzols in Dibrombenzol 324.
—— u. E. Nölting, Resorcin a. Dinitrobenzol 549.
—— s. V. Meyer.
Wurtz, F., Einw. von Jod auf Harnsäure 121. — Jodphosphor auf Zinkäthyl 279. — Dampfdichte d. flüssigen Phosphorwasserstoffes 291. — Aldol-Ammoniak 595.
Wyss, G., Einw. von Schwefelwasserstoff auf Chloralhydrat 259.
Yardley, H. B., Analyse eines Koprolithen von Jerusalem 589.
Young, Diffractionsgitter für Spectroskope 546. — Fabrication von Soda 665.
Zateski, K., Identität d. Walter'schen Moringasäure mit der Oelsäure 595.
Zeidler, F., Einw. des Allyljodürs auf Natracetessigester 392. 532.
—— O., Verbindung von Chloral mit Brom- u. Chlorbenzol 675.
Zeller, A., Darstellung des Glykols 740.
—— u. G. Hüfner, Darst. d. Glykols 746.
Zepharovich, v., Glauberit-Krystalle, Steinsalz-Pseudomorphosen, Gehlenit u. Silberpseudomorphose nach Stephanit 182.
Zierold, G., s. E. Sell.
Zimmermann, C., Constitution des Phosphorigsäureäthylesters und der phosphorigen Säure 293. — Silberverbindungen d. Melamins 296.
Zincke, Th., Anthracen aus Benzylchlorid 279.
—— u. R. Symons, Benzilsäure u. Diphenylessigsäure 279.
—— s. Plascuda.
—— s. A. Rinne.
—— s. E. Weber.
Zinin, N., Ueber das Benzoin 166.
Zöller, Ernährung u. Stoffbildung der Pilze 550. — Zusammensetzung fossiler Eier 551.
Zöllner, E., Ocularspectroskop für Sterne 737. — Ein elektrodynamischer Versuch 754.
—— F., Messung anziehender und abstossender Kräfte 1. — Geschichte d. Horizontalpendels 2. — Erklärung der Sonnenflecke und Protuberanzen 81. — Physische Beschaffenheit des Planeten Mercur 242. — Aggregatzustand d. Sonnenflecke 529.
Zorn, W., Cinchonin 263.
Zotta, V. v., Glycerinäther 788.
Zuckschwerdt, Silv., Dinitroäthylsäure 294. 787. — Einw. v. Schwefligsäureanhydrid auf Zinkäthyl 296. — Oxydation der Acetylsulphins. durch Salpetersäure 804.

BERICHTIGUNGEN.

1871 S. 726 Z. 20 v. o. l. Sauerstoff st. Wasserstoff.
1872 „ 861 Col. 2 Z. 5 v. u. l. 261 st. 361.
1873 „ 867 „ 1 unt. Böttger schalte ein: Klebemittel für künstliche Wurstdärme 304.
„ „ 871 „ 2 unter Graebe schalte ein: Synthese des Phenanthrens 215.
1874 „ 214 Z. 18 v. o. l. Elemente der Oxaminsäure st. Elemente zur Oxaminsäure.
„ „ 231 „ 31 „ „ Weith st. Veith.
„ „ 299 „ 13 „ „ Carnin st. Carmin.
„ „ 312 „ 5 „ „ Ladenburg st. Ladeburg.
„ „ 346 „ 21 „ „ colorimetrisch st. calorim.
„ „ 356 „ 18 „ „ 91-grād. st. 80-grād.
„ „ 377 „ 15 v. u. „ Bach st. Basch.
„ „ 407 „ 18 „ „ Volhard st. Volard.
„ „ 420 „ 28 v. o. „ Weselsky st. Waselsky.
„ „ 587 „ 12 v. u. „ Reoch st. Resch.
„ „ 587 „ 24 v. o. „ uncoagulirbares st. coagulirbares.
„ „ 705 „ 4 u. 5 v. u. l. Alkohole st. Alkohol.
„ „ 755 „ 23 v. o. l. Heumann st. Hamann.
„ „ 756 „ 11 „ „ Weith st. Veith.
„ „ 759 „ 7 „ „ Faust st. Paust.
„ „ 804 „ 8 13 29 u. 32 v. o. l. C_2H_4BrJ st. C_7H_4BrJ.
„ „ 880 Spalte 2 Z. 17 v. o. l. Heintz, W., Phosphorsäurebestimmung 345.

LEIPZIG

DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 12424
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 | 2 | 3
7 DAYS

4 | 5 | 6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

NON-CIRCULATING BOOK